

Sujet Jules VERNE

« La nécessité est, d'ailleurs, de tous les maîtres,
celui qu'on écoute le plus et qui enseigne le mieux. »

Jules Verne « L'île mystérieuse »

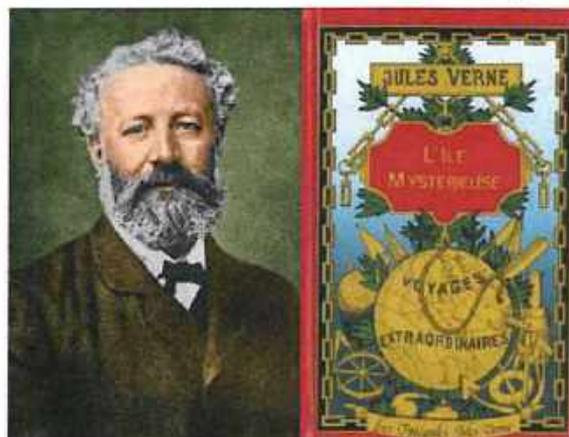
Introduction

À la fin du XIX^e siècle, les sciences, et plus particulièrement la chimie, étaient considérées comme un sujet mystérieux. Cela a conduit de nombreux écrivains et poètes à agrémenter leurs œuvres d'images inspirées de la matière, de ses transformations, ainsi que de descriptions émotionnelles de phénomènes et de processus chimiques. De nombreux chimistes étaient, eux-mêmes, non seulement de grands scientifiques, mais aussi des écrivains (Isaac ASIMOV), poètes (Humphry DAVY) ou musiciens (Alexandre BORODIN) talentueux.

À cette époque, poussée par la révolution industrielle et les travaux de LAVOISIER (1743 - 1794), la chimie est en plein développement : modèle atomique de DALTON (1803 - 1807), travaux de GAY-LUSSAC (1778 - 1850), naissance de la chimie organique, tableau périodique des éléments de Dimitri MENDELÉËV (1869).

Le roman de Jules VERNE « L'île Mystérieuse » (1875) mérite une attention toute particulière, car les références à la chimie y sont omniprésentes. Jules VERNE, lui-même, l'écrivit à son éditeur :

« Je me suis complètement abandonné [...] à l'île Mystérieuse. [...] Je passe du temps avec des professeurs de chimie et dans des usines chimiques. Il y a souvent des taches sur mes vêtements, ce que je vais attribuer à votre récit, car ce roman sera un roman sur la chimie. »



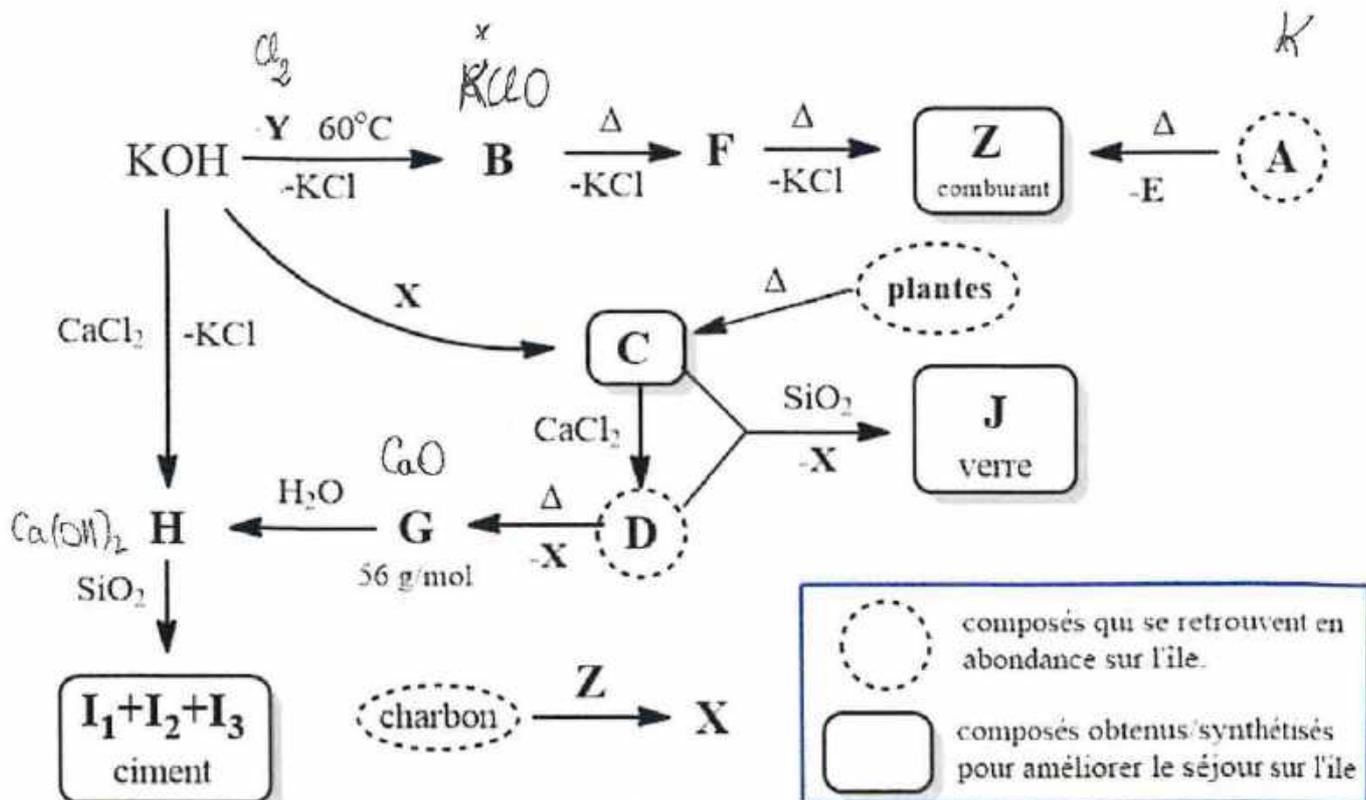
Le roman raconte l'histoire de cinq personnages : l'ingénieur Cyrus SMITH, son domestique NAB, le reporter Gédéon SPILETT, le marin PENCROFF et le jeune HARBERT. Prisonniers des sudistes durant la Guerre de Sécession américaine (1861-1865), ils décident de fuir en montgolfière. Pris dans un ouragan, ils échouent sur une île de l'océan, où ils passeront plusieurs années. Les connaissances en chimie de l'ingénieur Cyrus SMITH les aident tout au long du roman pour survivre sur cette île : élaboration du feu, fabrication de briques, de verre, d'objets métalliques, génération d'électricité, préparation de savon ou d'explosif...

Remarque

Les trois parties de ce problème sont indépendantes.

1 La chimie pour survivre

L'ensemble des processus décrits dans cette partie sont résumés de manière schématique dans la figure ci-dessous, les équations ne sont pas nécessairement ajustées et les éventuelles molécules d'eau susceptibles de se former ne sont pas indiquées.



Sur le schéma, quatre composés sont abondants (cercles pointillés). L'un de ces éléments a permis à Cyrus SMITH d'obtenir directement l'acide nitrique qui lui sera très utile par la suite (Partie II et Partie III).

1.1 L'art du feu

Pour pouvoir se chauffer et cuire leur nourriture, nos naufragés ont besoin de feu. Sans allumettes, des solutions alternatives doivent être trouvées. Heureusement, les connaissances de Cyrus SMITH en chimie vont les aider :

Le retour fut marqué par un incident heureux, la découverte que fit l'ingénieur d'une substance propre à remplacer l'amadou. [...] Une armoise convenablement desséchée, fournit une substance très inflammable après avoir bouilli dans une dissolution de l'espèce A, dont l'île possédait plusieurs couches, ou de l'espèce B.

Les espèces A et B sont des sels ioniques d'un même métal alcalin. A se retrouve largement dans la nature, c'est un constituant des allumettes mais aussi de la poudre. En revanche, B est instable (explosif), il s'obtient uniquement en laboratoire par réaction de la potasse KOH avec le gaz diatomique Y.

À haute température les espèces A et B se décomposent pour former un même gaz Z, qui est aussi un comburant classique nommé par LAVOISIER en 1775. La décomposition de A produit aussi un résidu blanc solide E. La décomposition de B se fait en deux étapes, avec un produit intermédiaire de dismutation F, et produit du chlorure de potassium.

1. Donner les formules des gaz Y et Z, sachant que la densité de Y est 2,22 fois plus grande que celle de Z.

On a $d_Y = d_Z \times 2,22$. On a $d_x = \frac{M_x}{\text{mole}} \text{ donc } M_Y = M_Z \times 2,22$

De plus, Y est un gaz diatomique et doit être la source de chlorure libérés lors de la transformation de KOH à Z.

On a donc $Y = Cl_2(g)$ et $M_Z = 32,2$.

Donc $Z = O_2(g)$ qui est bien un ~~gaz~~ ~~comburent~~ ~~diatomique~~ décrit par Lavoisier.

Dans la nature, l'espèce A n'est pas complètement pure. Celle-ci contient 8,0% en masse de résidus qui ne se décomposent pas. Par ailleurs, la réaction de décomposition a un rendement de 85-95%. À partir de 50,0 g de cet échantillon de minéral A (contient 0,455 moles de A pur) se forment 0,202 moles de gaz Z.

2. Déterminer la masse molaire de A et le rendement exact de cette réaction.

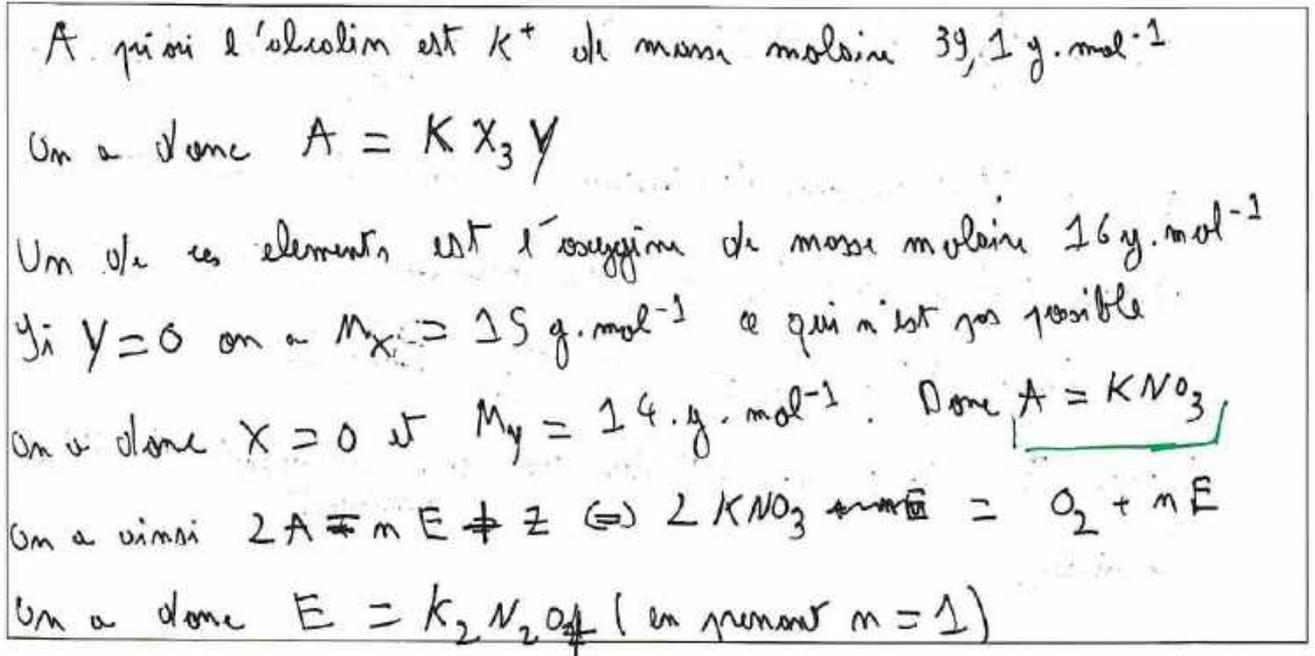
Pour 50,0 g d'échantillon on a en réalité 46 g de A et 0,455 mol

Donc $M_A = \frac{46}{0,455} = 101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

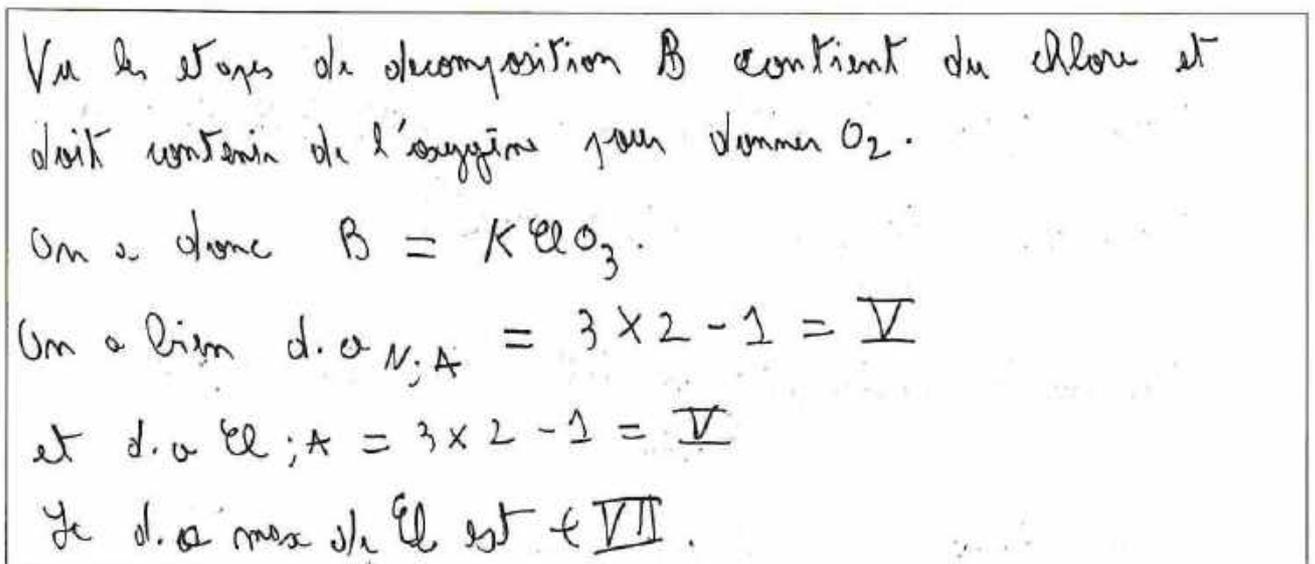
Au vu du rendement ^{attendu} on doit avoir $2A \rightarrow Z$

On a donc un rendement de $\frac{0,202}{\frac{0,455}{2}} = 88,8\%$

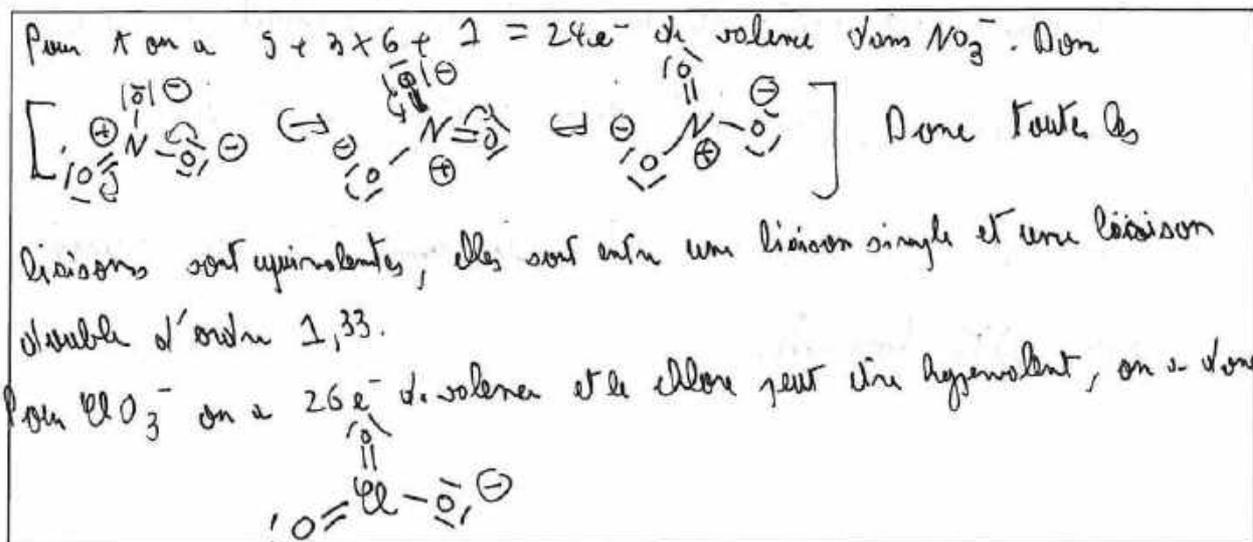
3. Déterminer la formule de l'espèce **A** sachant qu'elle contient trois éléments différents, dont un métal alcalin et un élément en quantité triple de ce métal. En déduire la formule de **E**.



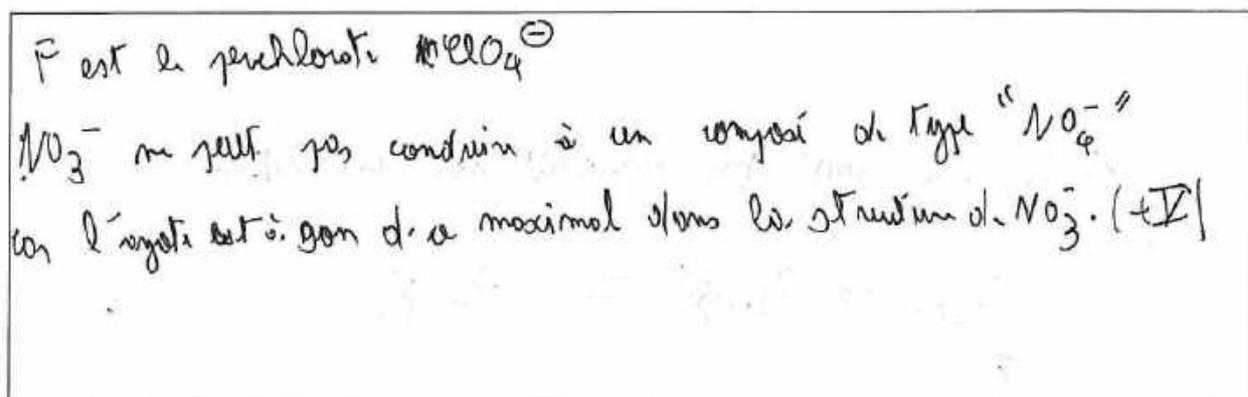
4. Déterminer la formule de l'espèce **B**, en remplaçant dans la formule de **A** un élément non métallique par un autre, au même état d'oxydation. En déduire la formule de l'espèce **F** où cet élément présent dans **B** mais pas dans **A** est à son état d'oxydation maximal.



5. Écrire la structure de LEWIS des anions de A et B et en utilisant l'ensemble de structures de LEWIS (mésomérie), montrer que la distance des liaisons est la même au sein de chacun de ces deux anions sur l'ion à votre choix (A ou B). Donner l'ordre de cette liaison.



6. Pourquoi A ne peut-elle pas former un composé de la même stoechiométrie que F ?



1.2 Un sel ionique fort utile

Une fois le feu maîtrisé, il devient possible d'obtenir, par combustion de végétaux, le sel ionique C, ingrédient essentiel dans l'élaboration du verre, la fabrication du savon ou encore le blanchissement de tissus. Dans l'industrie, C s'obtient par réaction de la potasse KOH avec le gaz X, pouvant lui-même être obtenu par de nombreuses méthodes de synthèse, par exemple à partir de charbon et de gaz Z.

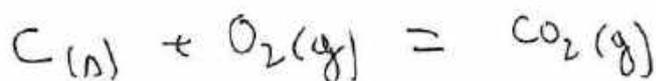
7. Déterminer l'espèce **C**, sachant que ce composé pur contient 56,52% de l'alcalin, 34,78% d'oxygène et un troisième élément non-métallique.

Le gaz **X** est probablement le CO_2 (produit de combustion du charbon). On doit donc avoir $\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3$

Les % massiques donnés sont bien en accord avec cette formule.

8. Déterminer le gaz **X** et écrire une réaction possible de sa production.

X, le CO_2 peut être produit par la réaction:



↑
issu du charbon.

1.3 Le ciment et le verre

NAB et PENCROFF, guidés par Cyrus SMITH, charrièrent, sur une claie faite de branchages entrelacés, plusieurs charges de l'espèce **D**, pierres très communes, qui se trouvaient abondamment au nord du lac. Ces pierres, décomposées par la chaleur, donnèrent l'espèce **G** (et un seul sous-produit, le gaz **X**), très grasse, foisonnant beaucoup (=réaction de **G** avec l'eau de solution) et qui par extinction forme **H**. Mélangée avec du sable (SiO_2), dont l'effet est d'atténuer le retrait de la pâte quand elle se solidifie, cette chaux fournit un mortier excellent (composé **I**).

L'espèce **D** peut aussi se former à partir de la solution de **C** en ajoutant du chlorure de calcium CaCl_2 . La dissociation de 500 g de **D** pur produit 280 g de l'espèce **G** et 112 L du gaz **X** (pris sous pression $1,01 \cdot 10^5$ Pa, à 0°C). Avant la crise de la Covid-19, le composé **D** était également un composé utilisé par nombre d'enseignants (même s'ils n'étaient pas chimistes).

L'espèce H peut se former à partir de potasse KOH et chlorure de calcium CaCl_2 . En fonction de la proportion molaire entre H et le sable, le ciment peut être composé de différents produits I_1 , I_2 , I_3 ou de leurs mélanges

Proportion du sable et de H	Produit	Information supplémentaire
1 : 1	I_1	Fraction massique $w(\text{Si}) = 24,14\%$
1 : 2	I_2	Quatre atomes d'oxygène par atome de silicium
1 : 3	I_3	$M(\text{I}_3) = 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

9. Calculer la masse m et la masse molaire M de gaz X produit lors de la formation de G à partir de D.

La masse molaire du CO_2 est de $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en forme 112 L soit dans les conditions données 5 mol.

On forme donc 220g de CO_2

Rq: cette question permettait de vous "notreger" si vous n'avez pas trouvé que X était le CO_2 précédemment

10. Déterminer les espèces D, G et H, si la masse molaire de G vaut $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D est du calcaire de formule CaCO_3 . La décomposition chimique donne $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{G}$. On retrouve bien la masse molaire attendue.

H peut être formé soit par l'hydratation de CaO soit par réaction entre KOH et CaCl_2 ; il s'agit de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Rq: Si on n'intègre pas le calcaire on a:

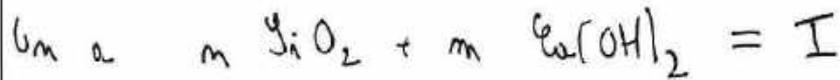
$n_G = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et G contient a priori du silicium $\Rightarrow \text{G} = \text{CaO}$

Un produit vient de mol de G que de CO_2 on a donc $n_D \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CaO}$

on retrouve bien $\text{D} = \text{CaCO}_3$ ce qui est compatible avec la masse utilisée.

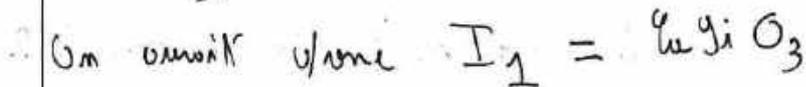
v.B: le ciment est composé de calcaire et/ou l'indication sur les prop.

11. En utilisant le tableau, déterminer les formules de I_1 , I_2 , I_3 , sachant que leurs masses molaires forment une progression arithmétique où $M(I_3) > M(I_1)$. Chacun des composés I est constitué de trois éléments.

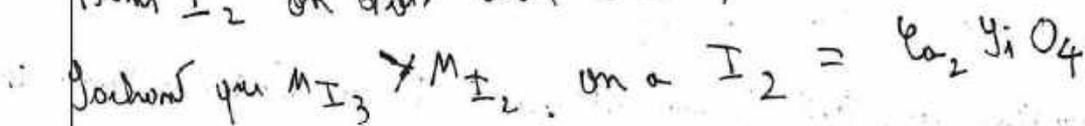


Chacun des composés I est constitué de Ca de Y_i et de O .

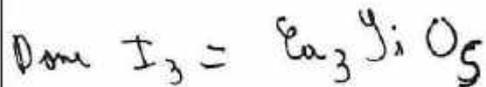
Dans I_1 on a autant de Ca que de Y_i et $w_{Y_i} = 24,74\% \Rightarrow M_{I_1} = 111 \text{ g.mol}^{-1}$



Dans I_2 on doit avoir 2 Ca pour un Y_i et on a 40 gm Y_i .



Pour I_3 on a 3 Ca par Y_i et $M_{I_3} = 228 \text{ g.mol}^{-1}$

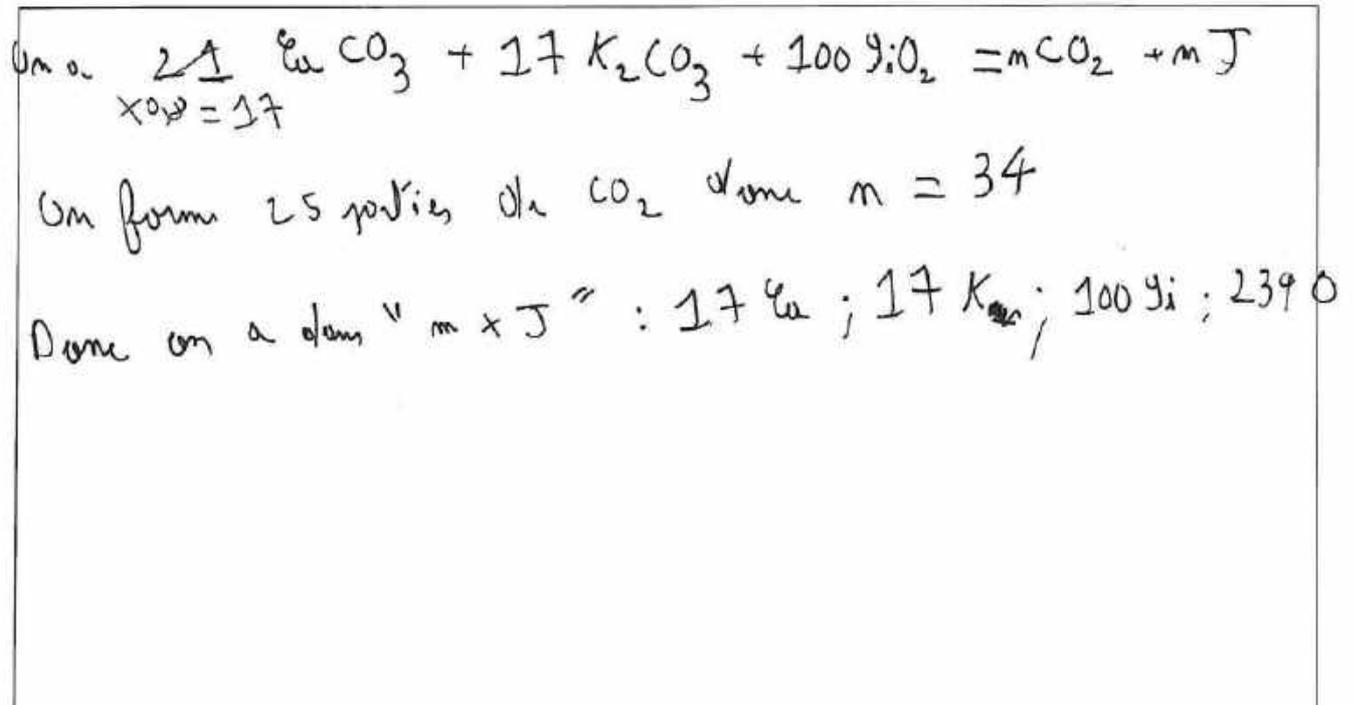


Vers cette époque aussi, Cyrus SMITH essaya de fabriquer du verre. Quant aux substances qui entrent dans la fabrication du verre, ce sont uniquement du sable (SiO_2), l'espèce **D** et l'espèce **C**. Or, le rivage fournissait le sable, la chaux fournissait **D**, les plantes fournissaient **C**, et le sol fournissait la houille pour chauffer le four à la température voulue. Cyrus SMITH se trouvait donc dans les conditions nécessaires pour opérer. Le 28 mars, le four fut chauffé vivement. Cent parties de sable, trente-cinq de **D**, quarante de **C**. Lorsque la température élevée du four l'eut réduite à l'état liquide ou plutôt à l'état pâteux, Cyrus SMITH « cueillit » avec la canne une certaine quantité de cette pâte (qui était le verre, l'espèce **J**).

12. D'après la recette décrite, définir dans quelles proportions molaires sont introduits C, D et le sable, sachant que « les parties » sont proportionnelles à la masse.

$$\begin{aligned}
 & \text{On a } \cancel{100\text{m}} \quad \text{On a } M_C = 138,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_D = 100,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{SiO}_2} = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 & \text{On a } \frac{m_C}{m_D} = \frac{40}{35} = \frac{m_C}{m_D} \times \frac{m_C}{m_D} \Rightarrow \frac{m_C}{m_D} = 0,827 \\
 & \text{De } \hat{m} \quad \frac{m_C}{m_{\text{SiO}_2}} = 0,174 \quad \text{et} \quad \frac{m_D}{m_{\text{SiO}_2}} = 0,21
 \end{aligned}$$

13. Proposer la formule chimique du verre J (se compose de quatre éléments) qui a été obtenu, sachant que, durant ce processus, il y a un dégagement de gaz X (sa masse équivaut à 25 « parties ») et que 20% de D n'a pas réagi.



Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

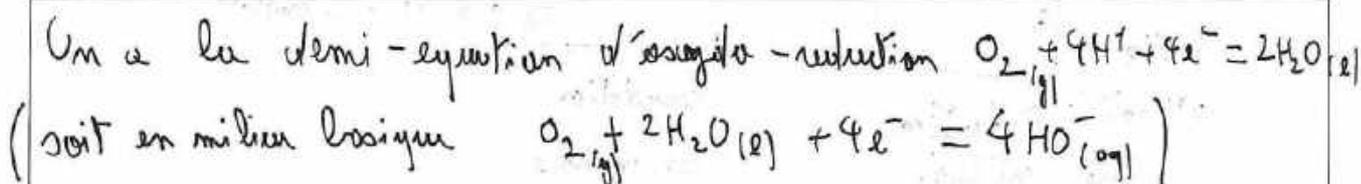
Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

2 Pile électrique

Cyrus SMITH, après mûres réflexions, résolut donc de fabriquer une pile très simple, se rapprochant de celle que BECQUEREL imagina en 1820, et dans laquelle le zinc est uniquement employé. [...] Un certain nombre de flacons de verre furent fabriqués et remplis d'acide azotique [acide nitrique]. L'ingénieur les boucha au moyen d'un bouchon que traversait un tube de verre fermé à son extrémité inférieure et destiné à plonger dans l'acide au moyen d'un tampon d'argile maintenu par un linge. Dans ce tube, par son extrémité supérieure, il versa alors une dissolution de potasse [...]. Cyrus SMITH prit ensuite deux lames de zinc, dont l'une fut plongée dans l'acide azotique, l'autre dans la dissolution de potasse. Aussitôt un courant se produisit [...].

La pile d'Antoine BECQUEREL (grand-père de Henry BECQUEREL) dont s'inspire Cyrus SMITH présente un grand intérêt historique car elle est la première à courant continu qui ait été construite. Dans cette pile, le rôle de pont salin est joué par l'argile, les électrodes sont identiques et à la différence de Cyrus SMITH, BECQUEREL utilisa des électrodes de platine (plutôt que de zinc). Par ailleurs, lors du fonctionnement de la pile, un dégagement gazeux est observé au niveau de chacune des électrodes. La gaz émis au-dessus du flacon est de couleur brune. On suppose que l'acide nitrique contenu dans le flacon (1 L) à une concentration de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la potasse KOH contenue dans le tube (10 cL) a une concentration initiale de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14. À l'aide de la formule de NERNST, calculer le potentiel du couple redox $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ au pH de la solution de potasse dans le tube et pour une pression partielle en dioxygène de 1 bar.



On a donc d'après la formule de Nernst

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0,06 \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{c^\circ p^\circ} \right)$$

Pour une concentration en soude de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on a $[\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{Donc } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left((10^{-14})^4 \right)$$

$$= 1,23 - \frac{0,06 \times 4 \times 14}{4} = 0,39 \text{ V vsESH}$$

15. Faire un schéma détaillé de la pile d'Antoine BECQUEREL en indiquant les espèces présentes en solution.

Q16

Au pH de l'autre électrode (0,3) le potentiel opposé du couple $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ est $E^{\circ'} = E^{\circ} - 0,12 \text{ pH} = 0,76 \text{ VS ESH}$.

On a le schéma suivant :

16. Écrire les demi-équations redox se produisant à chacune des électrodes ainsi que l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile.

En échelle de potentiel opposé on a :

Species	$E^{\circ'}$ (VS ESH)
NO_3^-	NO_2 0,76V
O_2	HO^- 0,39V

On a donc oxydation de HO^- en O_2 selon la demi-équation donnée en Q14 et réduction de NO_3^- en NO_2 :

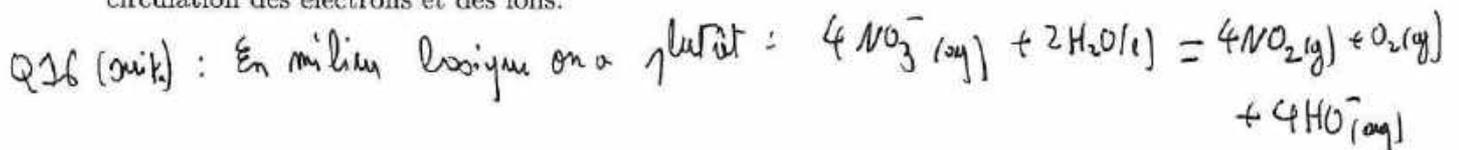
$$\text{NO}_3^- + e^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2(\text{g})$$

ce qui explique le gaz brun.

L'équation de fonctionnement est :

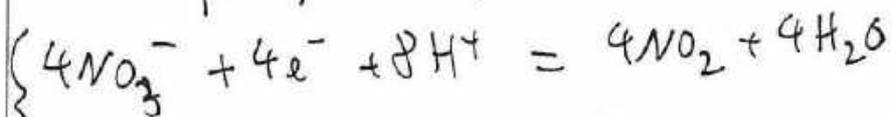
$$4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$$

17. Compléter le schéma en indiquant l'anode et la cathode, le sens du courant électrique et celui de circulation des électrons et des ions.



18. Établir un tableau d'avancement de la pile en fonctionnement. Quel est le réactif limitant ?

Pour cette question on va raisonner sur les demi-équations d'oxydo-réduction pour plus de simplicité :



Donc on consomme une HO^- et un NO_3^- à chaque électron échangé.

$$n_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-] V_{\text{HO}^-} = 1 \times 0,10 = 0,10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}_3^-} = [\text{NO}_3^-] V_{\text{NO}_3^-} = 0,5 \times 1 = 0,5 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc HO^-

19. Calculer la capacité de la pile, qui correspond à la quantité de charge pouvant être débitée par la pile.

La capacité de la pile correspond à la charge maximale telle que

$$C = n_{e^- \text{ max}} \times F = n_{\text{HO}^- \text{ initiale}} \times F$$

$$= 9,7 \cdot 10^2 \text{ C}$$

20. Dans sa pile, Cyrus SMITH utilise des électrodes de zinc. Pensez-vous que cette pile fonctionnera aussi bien ? Justifier.

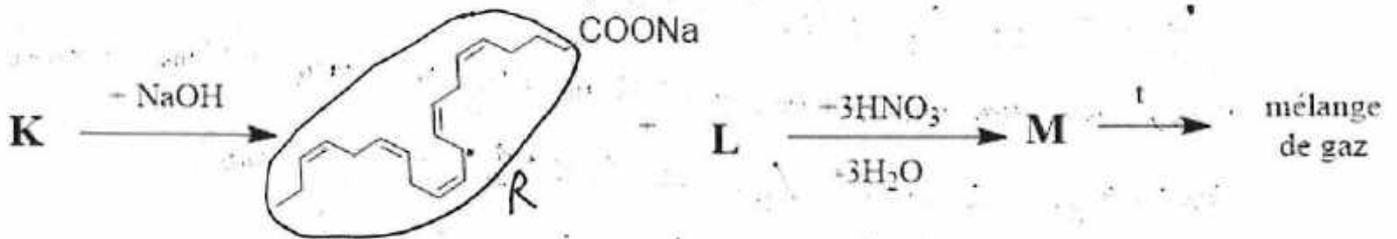
Si l'on met du zinc en contact d'une solution d'acide nitrique il va y avoir une réaction spontanée d'oxydation du zinc en Zn^{2+}

⇒ l'électrode se dissout.

La pile ne devrait pas fonctionner

3 Une graisse de poisson explosive

La graisse de poisson est précieuse pour Cyrus SMITH qui en tire tout d'abord du savon, indispensable à l'hygiène du groupe, mais également de quoi produire un explosif qui lui servira à de multiples reprises durant son séjour sur l'île. Les processus décrits dans cette partie sont résumés de manière schématique dans la figure ci-dessous, les équations ne sont pas nécessairement ajustées.



« L'ingénieur comptait fabriquer du savon dès qu'il se serait procuré les matières premières nécessaires [...] : soude ou potasse, graisse ou huile. »

Lors de la préparation de ce savon, la graisse de poisson (triglycéride **K**) réagit avec la soude (le composé **C** peut remplacer la soude) pour former l'icosapentaénoate de sodium et un sous-produit **L** de formule brute $C_3H_8O_3$. L'équation de la transformation considérée est schématisée ci-dessus.

21. Quelle est le nom de la transformation mise en jeu ? Donner la formule du sous-produit **L** ainsi que de la graisse de poisson **K**.

Il s'agit d'une réaction de saponification.

On libère le tri-ol :

La graisse de poisson est **K** :

R est la chaîne entérée ci-dessus.

22. Expliquer pourquoi l'icosapentaénoate issu de cette réaction possède des propriétés lavantes.

Il s'agit d'une molécule amphiphile avec une longue chaîne hydrophobe; (chaîne d'oléine) et une tête polaire (carboxylate).

Après avoir pris de l'acide azotique, il le mit en présence du composé L [...] et il obtint [...] plusieurs pintes d'un liquide huileux et jaunâtre. Cette dernière opération [...] présentait des dangers d'explosion, et, quand il rapporta un flacon de ce liquide à ses amis, il se contenta de leur dire : « Voilà le composé M ! »

23. Proposer une formule de LEWIS pour le composé M. Vous pourrez raisonner par analogie de la réaction du composé L avec l'acide éthanoïque.

En faisant réagir L avec de l'acide azotique on formerait un tri-ester.
 Par analogie on peut former M :

24. Quel est le nom courant de ce composé? Quel industriel scandinave a développé et breveté sa fabrication à grande échelle?

Il s'agit de la TNT, tri-nitro glycerine dont le développement a été réalisé par Mr. Nobel.

« Et c'est cette liqueur-là qui va faire sauter nos rochers ? dit PENCROFF d'un air assez incrédule. »

Le composé M est en effet fortement instable. En se décomposant, le composé M dégage une forte énergie et produit quatre gaz dont les masses molaires, exprimées en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, sont respectivement : 18; 28; 28 et

32.
 \downarrow
 O_2

\swarrow \downarrow \searrow
 H_2O N_2 CO

25. Ajuster l'équation de la réaction de décomposition. Si 10 g du composé M se décomposent, quelle quantité de matière de gaz est émise? Quel volume cela représente-t-il sous une pression de $1,01 \cdot 10^5$ Pa, à 20°C ?

À la vue de la composition de M $\text{C}_3\text{O}_9\text{N}_3\text{H}_5$ et des masses molaires des gaz formés on forme: H_2O ($M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); N_2 ($M = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); CO ($M = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); O_2 ($M = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

On a donc: $2 \text{ C}_3\text{O}_9\text{H}_5\text{N}_3 = 6 \text{ CO} + 5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ N}_2 + \frac{7}{2} \text{ O}_2$

E I	$\frac{10}{227} = 0,044 \text{ mol}$	0	0	0	0
E F	0	0,132	0,110	0,066	0,077

On forme donc 0,385 mol de gaz soit à p_{atm} et à 20°C
9,24 L de gaz.

Données

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- L'équation de NERNST s'écrit pour la demi-équation écrite dans le sens Red = Ox + ne⁻ :

$$E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

avec Q_r le quotient réactionnel associé à la demi-équation redox, E_i le potentiel du couple redox, E_i° le potentiel standard du couple, R la constante des gaz parfait, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de FARADAY.

On donne à 298 K :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$$

- Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

Couple	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pt}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}_2(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	1,20	-0,76	0,80	0	1,23