



Année scolaire
2016/2017

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°1

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Dans tout ce devoir, les gaz seront toujours considérés comme parfaits.

La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'air sera modélisé comme un mélange de dioxygène et de diazote, de fractions molaires respectives $x_{\text{O}_2} = 0,20$ et $x_{\text{N}_2} = 0,80$.

Ce devoir est constitué de trois exercices indépendants.

I) Préparation et utilisation d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium est une espèce chimique inorganique de formule $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, se présentant sous forme d'une poudre blanche.

Sa solubilité massique dans l'eau à 20°C est de $s_m = 701 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sa masse molaire est : $M = 248,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La température est fixée à 20°C dans le laboratoire.

Dissolution dans l'eau

- 1) On rappelle que l'ion courant du sodium est l'ion Na^+ . En déduire la formule et la charge de l'ion moléculaire appelé « ion thiosulfate ».
- 2) Écrire l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau du thiosulfate de sodium. Cette dissolution est-elle une transformation physique, chimique ou nucléaire ?
- 3) Déterminer la concentration molaire C_{sat} d'une solution saturée de thiosulfate de sodium, ainsi que la concentration des ions dissous que cette solution contient.
- 4) Estimer la valeur de la constante d'équilibre K_a° de l'équation de dissolution, en utilisant les expressions usuelles pour l'activité en solution idéale. Commenter la validité de ce résultat.

Préparation d'une solution par le technicien de laboratoire

Un technicien de laboratoire est chargé de préparer un litre d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration C_0 la plus proche possible de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il dispose pour cela d'une balance électronique, donnant un affichage garanti jusqu'au chiffre des centièmes de grammes et d'une fiole jaugée sur laquelle figurent les inscriptions suivantes :

In / 20°C / 1 L / $\pm 0,40 \text{ mL}$

- 5) Indiquer ce que signifie chacune de ces quatre inscriptions figurant sur la fiole jaugée.
- 6) Rédiger le protocole détaillé que doit suivre le technicien pour réaliser la solution demandée.
- 7) Donner la valeur de la concentration C_0 effectivement préparée en suivant ce protocole, assortie d'une évaluation de son incertitude-type.

Utilisation de la solution pour la destruction du diiode

Le diiode est un corps simple moléculaire de formule chimique I_2 , se présentant sous forme de cristaux noir violacé. C'est un solide nocif pour la santé et l'environnement ; il ne faut donc jamais le rejeter à l'évier ou à la poubelle, mais toujours détruire un éventuel surplus à la fin d'une expérience.

Une étudiante prélève un volume $V_0 = 50$ mL de la solution de thiosulfate de sodium préalablement préparée par le technicien, et l'introduit dans un erlenmeyer. Elle ajoute une masse $m = 0,50$ g de cristaux de diiode $I_{2(s)}$ qu'elle souhaite détruire. Elle bouche alors l'erlenmeyer et agite longuement.

On indique que les ions thiosulfate en solution aqueuse réduisent le diiode solide, en produisant en solution des ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ et des ions iodure I^- .

- 8) Écrire l'équation de la réaction de réduction du diiode, d'après les indications précédentes, en choisissant obligatoirement un nombre stœchiométrique de 2 pour l'ion I^- .
Ainsi écrite, la constante d'équilibre de la réaction vaut : $K^\circ = 2,5 \cdot 10^{+15}$.
- 9) La masse molaire du diiode est $M(I_{2(s)}) = 253,8$ g·mol⁻¹. En déduire le réactif limitant et l'avancement maximal ξ_{max} de la réaction mise en œuvre par l'étudiante.
- 10) Démontrer que l'intégralité du diiode introduit dans la solution doit inéluctablement disparaître. La situation finale est-elle une situation d'équilibre chimique ?
- 11) Quelle masse m' **maximale** de diiode l'étudiante aurait pu introduire dans son becher pour observer sa destruction totale ?
- 12) Dans le cas où l'on introduit une masse de diiode supérieure à m' , donner la concentration de tous les ions dans la solution lorsque le système n'évolue plus. Est-ce une situation d'équilibre chimique ?

II) Expérience de la lampe sans flamme

L'expérience dite de la « lampe sans flamme » peut se réaliser de la manière suivante :

Dans un flacon en verre de volume $V = 1,00$ L contenant initialement de l'air sous une pression de $p_0 = 1,00$ bar, on verse un petit volume d'éthanol C_2H_5OH liquide, correspondant à une quantité de matière $n_0 = 10,0$ mmol (on négligera le volume de ce liquide devant le volume V du flacon).

On referme alors le flacon et on laisse les vapeurs d'éthanol se répandre dans celui-ci pendant plusieurs heures à température ambiante de 20°C.

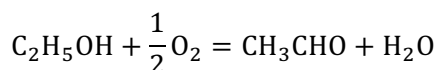
On donne la pression de vapeur de l'éthanol à 20°C : $p_{vap} = 5,8$ kPa

- 1) Quelle est alors la pression partielle en éthanol dans le flacon ? Reste-t-il de l'éthanol liquide dans le fond ? Si oui, quelle quantité de matière en moles ?

Lorsque le flacon est prêt, on chauffe un petit filament de cuivre dans la flamme d'un bec bunsen, jusqu'à ce que sa température soit assez élevée pour qu'il émette une lumière rougeâtre, puis on l'introduit dans le flacon (voir photo ci-contre, prise dans un becher).

On observe alors que le filament de cuivre continue pendant près d'une minute à émettre une lumière rouge-orange, avant de finalement s'éteindre progressivement.

On interprète ce phénomène de la façon suivante : le cuivre chauffé est un **catalyseur** pour la réaction d'oxydation du cuivre, qui est une réaction exothermique se produisant **en phase gazeuse** à la surface du catalyseur et dont l'équation est la suivante :



Le produit CH_3CHO est un aldéhyde nommé éthanal.



La réaction est *quantitative*, c'est-à-dire qu'elle est associée à une constante d'équilibre $K^\circ \gg 1$.

- 2) La réaction d'oxydation en phase gazeuse écrite ci-dessus peut-elle être rigoureusement totale, ou bien est-elle quasi-totale ? On attend une justification basée sur l'évolution du quotient réactionnel.
- 3) Pourquoi, selon vous, le filament s'éteint-il progressivement ? Est-ce dû à l'épuisement du dioxygène ou de l'éthanol ?
- 4) Décrire le plus complètement possible le système dans l'état final.

III) La machine de Cailletet

Louis Cailletet (1832-1913) est un chimiste et physicien français. Il a beaucoup travaillé sur la compressibilité des gaz et a contribué à la mise au point de manomètres et de thermomètres fiables dans des conditions extrêmes. Il a été le premier à liquéfier l'oxygène le 2 décembre 1877. Ses travaux furent à l'origine de l'industrie moderne du froid, de la cryogénie et des hautes pressions.

Parmi ses nombreuses réalisations, on peut noter la mise au point d'une machine qui porte son nom, destinée à étudier les phénomènes qui se produisent lors de la compression de l'hexafluorure de soufre. Cette machine est décrite dans le **document 1**.

Le **document 2** est un extrait de la fiche toxicologique de l'inrs consacrée à l'hexafluorure de soufre.

Diagramme de phases de SF₆

- 1) Sur un graphe d'abscisse la température en °C et d'ordonnée la pression en bar, donner l'allure du diagramme de phases de SF₆, en indiquant les états physiques stables de ce corps pur dans les différents domaines de température et de pression.
- 2) Placer sur ce diagramme les trois points dont on peut trouver les coordonnées à partir du document 2, ainsi que le point triple, dont les coordonnées sont : $T_T = 223,1$ K et $p_T = 2,32$ bar.

Expérience 1

On dispose de quelques grammes d'hexafluorure de soufre dans un verre de montre, placé dans un cristalliseur rempli de carboglace à -78°C .

On retire le verre de montre du cristalliseur et on le pose sur une paillasse du laboratoire.

- 3) Dans quel état physique se trouve l'hexafluorure de soufre initialement ? Que se passe-t-il lorsqu'on pose le verre de montre sur la paillasse ?

Expérience 2

On règle le thermostat de la machine de Cailletet sur la température $\theta_1 = 21^\circ\text{C}$. Le volant est initialement positionné de telle façon que le manomètre indique une pression $p_1 = 1,0$ bar.

On tourne alors le volant régulièrement, de manière à faire monter la colonne de mercure et à diminuer ainsi le volume disponible pour l'hexafluorure de soufre.

- 4) Quel est l'état physique de SF₆ initialement dans l'enceinte ?
- 5) Décrire l'évolution de la pression et les phénomènes observés lorsque l'on tourne le volant.

Expérience 3

On désire tracer expérimentalement la courbe de la pression de vapeur de SF₆ liquide en fonction de la température, à partir de la température ambiante $\theta_1 = 21^\circ\text{C}$ et jusqu'au point critique.

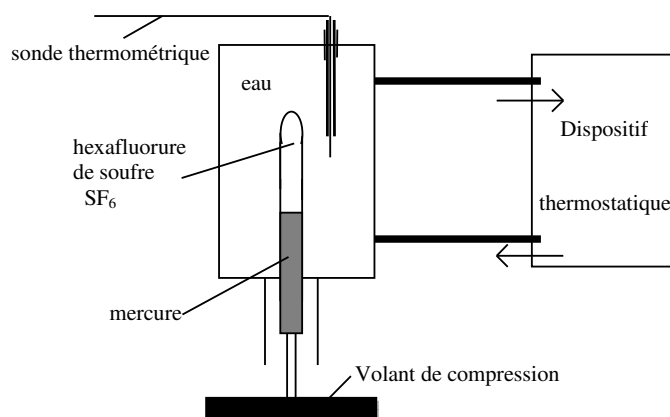
- 6) Proposer un mode opératoire détaillé pour réaliser les mesures nécessaires au tracé de cette courbe en utilisant la machine de Cailletet.

Un problème de masse...

- 7) Estimer la masse d'hexafluorure de soufre emprisonnée dans l'enceinte de la machine de Cailletet photographiée dans le document 1, en explicitant votre démarche.

Document 1 : présentation de la machine de Cailletet

Machine de Cailletet : étude expérimentale du corps pur diphasé.



L'appareil utilisé, destiné à l'étude du changement d'état liquide-vapeur et des propriétés thermoélastiques des fluides, porte le nom de machine de Cailletet. Il comprend une éprouvette graduée, en verre épais et résistant contenant le fluide à étudier, fixée sur une chambre de pression en acier inoxydable.

Un manomètre fixé sur celle-ci permet de connaître la pression. La valeur fournie par un manomètre correspond à une mesure différentielle de la pression, c'est à dire que le manomètre mesure l'écart entre la pression existant dans le dispositif et la pression atmosphérique.

Le fond de la chambre est fermé par une membrane déformable qui assure une parfaite étanchéité. Elle contient du mercure et une déformation vers le haut de la membrane chassera le mercure dans l'éprouvette en comprimant le gaz. Cette déformation est obtenue en tournant le volant situé à la base de l'appareil, celui-ci agissant sur la membrane par l'intermédiaire d'un piston.

Une jaquette transparente est placée autour de l'éprouvette. Un appareillage annexe permet d'y faire circuler un courant d'eau dont la température (lue sur le thermomètre) est imposée par un dispositif thermostatique.

Un dispositif optique permet de projeter l'image de l'éprouvette sur un écran. Il ne sera utile pour la présentation en cours de l'instrument.

Le fluide employé est l'hexafluorure de soufre, qui présente notamment l'avantage de passer de l'état liquide à l'état gaz dans des domaines de pressions et températures adaptés aux valeurs accessibles expérimentalement.

Document 2 : extrait de la fiche toxicologique de l'inrs de l'hexafluorure de soufre

Hexafluorure de soufre

Fiche toxicologique n°102

Caractéristiques

L'hexafluorure de soufre est essentiellement utilisé comme :

- Isolant électrique dans les transformateurs, condensateurs, interrupteurs et disjoncteurs haute tension.
- Gaz traceur pour l'étude et l'évaluation des systèmes de ventilation
- Gaz détecteur de fuites.

Propriétés physiques

[1 à 6]

L'hexafluorure de soufre est un gaz incolore, inodore, plus lourd que l'air, pratiquement insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éthanol.

Nom Substance	Détails	
Hexafluorure de soufre	N° CAS	2551-62-4
	Etat Physique	Gazeux
	Masse molaire	146,07
	Point de fusion	Sublimation : -63,8 °C
	Densité gaz / vapeur	5,11
	Pression de vapeur	2308 kPa à 21,1 °C
	Point critique	Temperature : 45,54 °C Pression : 3759 kPa

à 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 5,97 mg/m³

Propriétés chimiques

[1, 3, 7, 8]

L'hexafluorure de soufre présente une stabilité thermique et chimique remarquable. Il ne se décompose qu'à température très élevée (supérieure à 800 °C) ou sous l'action de fortes décharges électriques (arc électrique), avec formation de produits nocifs (mono-, di-, tétra-, décafluorure de soufre) s'hydrolysant facilement au contact de l'eau en fluorure de thionyle et fluorure d'hydrogène présentant des effets toxiques pour la santé.

L'hexafluorure de soufre peut réagir violemment avec le disilane, la réaction pouvant devenir explosive.

A température ordinaire, le produit lui-même n'est corrosif avec aucun des métaux courants.

Réipients de stockage

Le stockage de l'hexafluorure de soufre (liquéfié sous sa propre pression de vapeur saturante) s'effectue généralement dans des bouteilles en acier.

Incendie - Explosion

[3, 5]

L'hexafluorure de soufre est un produit ininflammable et inexposable.

Toutefois, en cas d'incendie, évacuer les bouteilles menacées ou refroidir par arrosage à l'eau celles exposées au feu. Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Aucune donnée disponible.

Chez l'animal

L'hexafluorure de soufre est un gaz essentiellement inerte. Il n'est pas métabolisé.

Toxicité expérimentale

4,9

Toxicité aiguë

A fortes concentrations, un effet asphyxiant est observé.

Des rats exposés à une atmosphère contenant 80 % d'hexafluorure de soufre et 20 % d'oxygène pendant 16 à 24 h ne présentent aucun signe clinique. A des concentrations plus fortes, ce gaz inerte se conduit comme un asphyxiant en empêchant la pénétration de l'oxygène. Une exposition aiguë ou répétée à une concentration de 300 g/m³ affecte le système nerveux et le comportement du rat.

La DL50 intraveineuse de l'hexafluorure de soufre, sous forme liquéfiée, est de 5,79 g/kg chez le lapin.

L'hexafluorure de soufre liquide provoque, de par son évaporation rapide, des gelures sur la peau et dans l'oeil du lapin.

Toxicité subchronique, chronique

Aucune donnée disponible.

Effets génotoxiques

Pas d'effet génotoxique observé in vitro.

In vitro, il n'est pas cytotoxique pour *Saccharomyces cerevisiae* ou pour les cellules de hamster (V79) en culture (exposition pendant 24 à 48 h à un mélange comprenant 95 % d'hexafluorure de soufre et 5 % d'air).