

PCSI 2016/2017

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

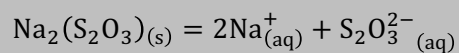
I) Préparation et utilisation d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium

Dissolution dans l'eau

1) La formule brute $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ et le nom « thiosulfate de sodium » permettent de déterminer que cette espèce est constituée par l'association de deux types d'ions : des ions monoatomiques du sodium, de formule Na^+ (rappelée dans l'énoncé) et des ions moléculaires nommés « ions thiosulfate ». Comme il y a deux ions Na^+ pour un ion thiosulfate d'après la formule brute, et que le thiosulfate de sodium est électriquement neutre, on en déduit :

L'ion thiosulfate est l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2) La dissolution dans l'eau d'un solide ionique consiste en la dispersion et la solvatation de ses ions constitutifs. Ceci se modélise ici par l'équation :



Les ions solvatés peuvent être considérés comme de nouvelles espèces chimiques. La dissolution modifie donc les espèces chimiques présentes :

La dissolution d'un solide ionique dans l'eau est une transformation chimique.

3) À partir de la solubilité massique, on déduit qu'un volume V donné d'une solution saturée de thiosulfate de sodium en contient une masse dissoute $m_{sat} = s_m \times V$, ce qui correspond à une quantité de matière dissoute $n_{sat} = \frac{m_{sat}}{M} = \frac{s_m \times V}{M}$.

D'où la concentration molaire d'une solution saturée :

$$C_{sat} = \frac{n_{sat}}{V} = \frac{s_m}{M} = 2,82 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Une solution saturée de thiosulfate de sodium a pour concentration : $C_{sat} = 2,82 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Comme le symbolise l'équation de la réaction de dissolution écrite à la question 2, lorsque 1 mole de $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_{(s)}$ se dissout, cela conduit à la formation de 2 moles de $\text{Na}_{(aq)}^+$ et 1 mole de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$. Par conséquent :

Une solution saturée de thiosulfate de sodium contient les ions $\text{Na}_{(aq)}^+$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$,
aux concentrations respectives $[\text{Na}_{(aq)}^+] = 2C_{sat} = 5,64 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}] = C_{sat} = 2,82 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4) Le quotient réactionnel de l'équation de dissolution a pour expression :

$$Q_d = \frac{a_{\text{Na}_{(aq)}^+}^2 a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}}}{a_{\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_{(s)}}$$

D'après la loi de Guldberg et Waage (loi de l'équilibre chimique), la constante d'équilibre d'une réaction est égale au quotient réactionnel dans une situation d'équilibre chimique. **Une situation d'équilibre chimique correspond ici à une solution saturée**, c'est-à-dire que le solide est présent en excès, et la réaction de dissolution n'évolue plus, les concentrations ayant atteint leurs valeurs maximales, celles que l'on a déterminées à la question précédente.

On peut alors écrire dans ce cas :

$$K^{\circ}_d = Q_{d, \text{éq}}$$

Pour estimer la valeur du quotient réactionnel, et donc de K° , on remplace les activités des solutés par la valeur en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de leur concentration (approximation des solutions très diluées), soit $a_{\text{Na}^+} \approx \frac{2C_{\text{sat}}}{c^{\circ}} = 5,64$ et $a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})} = \frac{C_{\text{sat}}}{c^{\circ}} = 2,82$, et l'activité du solide pur $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_{(\text{s})}$ par 1. On trouve :

$$K^{\circ}_d = Q_{d, \text{éq}} \approx (5,64)^2 \times 2,82 \approx 90$$

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution vaut environ $K^{\circ}_d \approx 90$.

On peut remarquer que cette valeur est nécessairement très approximative, car on sait que, pour un soluté, l'approximation $a_X \approx \frac{[X]}{c^{\circ}}$ n'est valable qu'aux très faibles concentrations. Ici, les solutés sont en concentration très élevée (plusieurs $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et, comme il s'agit d'ions, on peut prévoir de fortes interactions entre eux dans la solution, et donc de larges écarts à l'expression idéale de l'activité.

Préparation d'une solution par le technicien de laboratoire

5) Les inscriptions sur la fiole jaugée ont les significations suivantes :

« In » : verrerie destinée à **contenir un volume** ; autrement dit, le volume garanti par le fabricant est le volume de liquide présent dans la fiole lorsque le bas du ménisque est ajusté au trait de jauge ; si on verse la totalité du liquide dans un autre récipient, alors on en obtiendra un volume très légèrement inférieur, car il reste toujours un film de liquide sur les parois ; si on veut verser un volume précisément connu dans un récipient, il faut utiliser une verrerie de type « Ex », comme une pipette ou une burette ;

« 20°C » : **température optimale d'utilisation** ; c'est la température à laquelle il faut utiliser la fiole pour obtenir la précision garantie par le constructeur ;

« 1 L » : il s'agit de la **capacité** (ou contenance) de la fiole jaugée, ici un litre ; on n'écrit jamais les « zéros » après la virgule, même s'ils sont significatifs, ceci pour des soucis pratiques de lisibilité ; l'indication de précision qui suit permet de retrouver aisément ce nombre de zéros significatifs ;

« $\pm 0,40$ mL » : il s'agit de la **précision constructeur** ; le fabricant garantit ici que, dans les conditions optimales d'utilisation, le volume contenu dans la fiole à la mise au trait est compris entre 0,99960 et 1,00040 L ; tout volume compris dans cet intervalle est a priori équiprobable, on parle de distribution rectangulaire de la probabilité ; pour convertir cette précision constructeur en une incertitude-type, il faut diviser par $\sqrt{3}$: $\delta V_f = \left(\frac{0,40}{\sqrt{3}}\right) \text{mL} = 0,23 \text{mL}$.

6) Par définition, la concentration C_0 de la solution à préparer est la quantité de matière n_0 de thiosulfate de sodium que l'on va dissoudre, divisée par le volume final exact de solution V_f : $C_0 = \frac{n_0}{V_f}$.

On en déduit l'expression littérale de la quantité de thiosulfate de sodium à prélever : $n_0 = C_0 V_f$, et donc, en multipliant par la masse molaire, celle de la masse à prélever :

$$m_0 = C_0 V_f M$$

Application numérique : L'objectif est d'obtenir une concentration de $0,10 \dots \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un volume de $1,0 \dots \text{L}$ (les points de suspension indiquent le maximum de zéros qu'il sera possible de garantir...). On calcule donc la valeur numérique optimale de m_0 en remplaçant C_0 par la valeur **exacte** $0,1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et V_f par la valeur **exacte** $V_f = 1 \text{L}$. Pour la valeur de M , on est limité par le nombre de chiffres

significatifs de l'énoncé : $M = 248,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est donc cette valeur qui limite la précision sur m_0 . On trouve finalement qu'il faut prélever une masse de thiosulfate de sodium égale à :

$$m_0 = 24,82 \text{ g}$$

Comme on dispose d'une balance avec un affichage garanti au centième de gramme près, on cherchera à obtenir cette valeur exacte sur l'affichage de la balance.

Mode opératoire :

- dans une coupelle (ou un sabot de pesée) placée sur le plateau d'une balance numérique, on pèse $m_0 = 24,82 \text{ g}$ de thiosulfate de sodium ;
- on introduit le contenu dans la coupelle dans une fiole jaugée de 1 L, préalablement rincée à l'eau distillée ; on rince la coupelle à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole ;
- on ajoute progressivement de l'eau distillée dans la fiole, en agitant régulièrement, jusqu'à s'approcher du trait de jauge ; la solution doit être limpide et homogène un peu avant d'avoir atteint le trait de jauge ;
- on réalise la mise au trait, en ajoutant de l'eau distillée goutte à goutte pour aligner le bas du ménisque sur le trait de jauge ; on agite une dernière fois pour homogénéiser.

7) La concentration réellement obtenue dépend de la masse m_0 effectivement prélevée et du volume exact V_f de la fiole. Pour la calculer, il faut aussi connaître la masse molaire M . L'expression littérale est alors :

$$C_0 = \frac{m_0}{MV_f}$$

Le nombre de chiffres significatifs donnés sur la masse molaire correspond à une précision rectangulaire de $\pm 0,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; soit une incertitude-type de $\delta M = \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La balance ayant un affichage garanti au centième de gramme, cela garantit une précision rectangulaire de $\pm 0,005 \text{ g}$; soit une incertitude-type de $\delta m = \left(\frac{0,005}{\sqrt{3}}\right) \text{ g} = 0,003 \text{ g}$.

La fiole ayant une précision constructeur de $\pm 0,40 \text{ mL}$, l'incertitude-type est $\delta V_f = \left(\frac{0,40}{\sqrt{3}}\right) \text{ mL} = 0,23 \text{ mL}$.

On peut alors utiliser la formule approchée de propagation des incertitudes pour un produit ou un quotient :

$$\frac{\delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_f}{V_f}\right)^2} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ (soit } 0,029 \text{ \%)}$$

On en déduit :

$$\delta C_0 = 2,9 \cdot 10^{-4} \times C_0 \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

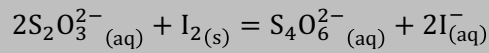
Finalement, la solution préparée par le technicien a une concentration :

$$C_0 = (0,10000 \pm 0,00003) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Utilisation de la solution pour la destruction du diiode

8) On traduit les informations de l'énoncé sous forme d'une équation de réaction. Les réactifs sont les ions thiosulfate en solution $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$, et le diiode solide $\text{I}_{2(\text{s})}$, qu'on écrit à gauche de l'équation ; les produits sont les ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$ et iodure $\text{I}^-(\text{aq})$, qu'on écrit à droite.

On pose alors un nombre stœchiométrique de 2 devant $\text{I}^-(\text{aq})$ (comme l'impose l'énoncé) et on en déduit tous les autres pour respecter la conservation de chaque élément et de la charge électrique. On obtient :



Cette réaction a une constante d'équilibre $K^\circ = 2,5 \cdot 10^{+15} \gg 1$; une valeur aussi élevée laisse penser que la réaction est très favorable thermodynamiquement dans le sens direct.

9) On réalise un tableau d'avancement entre l'état initial et un état ultérieur, où l'avancement est noté ξ :

	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_{2(\text{s})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{aq})$
état initial	n_0	n_1	0	0
état ultérieur d'avancement ξ	$n_0 - 2\xi$	$n_1 - \xi$	ξ	2ξ

(quantités de matière)

Pour déterminer le réactif limitant, on calcule tout d'abord les valeurs des quantités de matière initiales apportées des deux réactifs :

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) : n_0 = C_0 \times V_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$\text{I}_{2(\text{s})} : n_1 = \frac{m}{M(\text{I}_{2(\text{s})})} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On constate alors que la quantité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ s'annulerait pour un avancement de $\xi = \frac{n_0}{2} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, alors que celle de $\text{I}_{2(\text{s})}$ s'annulerait pour un avancement de $\xi = n_1 = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. L'avancement maximal possible est donc cette dernière valeur : $\xi_{\text{max}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

En conclusion :

Le réactif limitant est $\text{I}_{2(\text{s})}$.
Sa quantité de matière s'annulerait pour un avancement $\xi_{\text{max}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

10) La réaction semble extrêmement favorable, au vu de sa constante d'équilibre $K^\circ = 2,5 \cdot 10^{+15} \gg 1$. Par ailleurs, le réactif limitant est un corps condensé pur. On fait donc naturellement l'hypothèse que le diiode va disparaître **totalemment**, c'est-à-dire qu'il va se produire une **rupture d'équilibre** lorsque l'avancement maximal $\xi_{\text{max}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ que l'on a déterminé à la question précédente sera rigoureusement atteint.

Dans ce cas, on détermine les différentes quantités de matière dans l'état final :

	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_{2(\text{s})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{aq})$
état initial	n_0	n_1	0	0
état d'avancement $\xi_{\text{max}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0	$\xi_{\text{max}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$2\xi_{\text{max}} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

(quantités de matière)

Il faut alors **vérifier l'hypothèse qu'il s'agit bien d'une rupture d'équilibre**, c'est-à-dire que lorsque le dernier grain de diiode disparaît, **le quotient réactionnel Q n'a pas encore atteint la valeur K°** .

L'expression générale du quotient réactionnel est la suivante :

$$Q = \frac{a_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})} a_{\text{I}^-(\text{aq})}^2}{a_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})}^2 a_{\text{I}_{2(\text{s})}}}$$

On remplace l'activité des solutés par leur concentration (divisée par la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l'activité du diiode solide par 1, ce qui donne :

$$Q = \frac{[S_4O_6^{2-}]_{(aq)} [I_{(aq)}^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]_{(aq)}^2 c^\circ}$$

À partir du tableau d'avancement précédent, en divisant la quantité de chaque soluté par le volume $V_0 = 50 \text{ mL}$, on détermine les concentrations de chacun au moment de la rupture d'équilibre supposée :

$$[S_4O_6^{2-}]_{(aq)_f} = 0,0394 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I_{(aq)}^-]_f = 0,0788 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[S_2O_3^{2-}]_{(aq)_f} = 0,0212 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut alors calculer la valeur du quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q_f = 0,54$$

On constate alors que **l'on a bien** $Q_f < K^\circ$: l'hypothèse d'une rupture d'équilibre est donc bien validée.

En conclusion :

Si le diiode est apporté en défaut, alors il est consommé jusqu'à sa disparition rigoureusement totale (rupture d'équilibre).
La situation finale est donc une situation hors d'équilibre (diiode solide absent, $Q < K^\circ$).

11) Pour que la conversion du diiode soit totale (situation de la question précédente), **il faut que le diiode soit le réactif limitant**. Si on reprend la question 9 avec la même valeur de n_0 , on retrouve que cela implique que la valeur de n_1 soit inférieure à $\frac{n_0}{2} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

En multipliant par la masse molaire, on en déduit que la masse de diiode introduite doit être inférieure à :

$$m' = \left(\frac{n_0}{2}\right) \times M(I_{2(s)}) = 0,63 \text{ g}$$

La masse maximale de diiode qui peut être détruite par $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium est de $m' = 0,63 \text{ g}$.

12) Dans le cas où le diiode est en excès, on s'attend à une **réaction quasi-totale** car $K^\circ = 2,5 \cdot 10^{+15} \gg 1$ et car le réactif limitant, l'ion $S_2O_3^{2-}$, étant un soluté, sa disparition rigoureusement totale est impossible.

On reprend donc le tableau d'avancement **avec l'hypothèse qu'il ne reste que des traces d'ions $S_2O_3^{2-}$ dans l'état final**, donc que l'avancement final est quasiment égal à $\xi_{max} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$:

	$S_2O_3^{2-}$ (aq)	$I_{2(s)}$	$S_4O_6^{2-}$ (aq)	$I_{(aq)}^-$
état initial	n_0	n_1	0	0
état final $\xi_f \approx \xi_{max} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$n_0 - 2\xi_{max} = \epsilon$ (traces)	$\approx n_1 - \xi_{max}$	$\approx \xi_{max} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$\approx 2\xi_{max} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

(quantités de matière)

Pour valider l'hypothèse, on va calculer la quantité restante ϵ d'ions $S_2O_3^{2-}$ pour vérifier qu'elle est négligeable.

Pour cela, on sait, puisque tous les constituants sont présents dans l'état final, qu'il s'agit d'une situation d'équilibre chimique. La loi de Guldberg et Waage est donc applicable, c'est-à-dire que le

quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre K° :

$$Q_{\acute{e}q} = \frac{[S_4O_6^{2-}]_{\acute{e}q} [I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q}^2}{[S_2O_3^{2-}]_{\acute{e}q}^2 c^\circ} = K^\circ$$

Les concentrations de $S_4O_6^{2-}$ et de $I_{(aq)}^-$ dans l'état final se calculent directement en divisant les quantités de matière qu'on a déterminées dans le tableau d'avancement par le volume $V_0 = 50 \text{ mL}$:

$$[S_4O_6^{2-}]_{\acute{e}q} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer la concentration résiduelle en ions thiosulfate :

$$[S_2O_3^{2-}]_{\acute{e}q} = \sqrt{\frac{[S_4O_6^{2-}]_{\acute{e}q} [I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q}^2}{K^\circ \cdot c^\circ}} = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En multipliant par le volume $V_0 = 50 \text{ mL}$, on trouve que cela correspond à une quantité de matière $\epsilon = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$, qui est bien complètement négligeable par rapport aux quantités de matière des autres solutés, ce qui valide l'hypothèse d'une réaction quasi-totale.

En conclusion :

Si le diiode est apporté en excès, alors, l'état final est un état d'équilibre chimique, où il subsiste du diiode solide, en équilibre avec une solution contenant les concentrations en solutés suivantes : $[S_4O_6^{2-}]_{\acute{e}q} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[S_2O_3^{2-}]_{\acute{e}q} = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

II) Expérience de la lampe sans flamme

1) Dans l'hypothèse où on aurait apporté suffisamment d'éthanol liquide pour saturer l'air en vapeurs, la pression partielle p_E de l'éthanol à l'équilibre serait égale à la pression de vapeur de ce gaz : $p_E = p_{vap} = 5,8 \text{ kPa}$.

On calcule la quantité de matière d'éthanol qu'il y aurait alors dans la phase gazeuse, par application de la loi des gaz parfaits :

$$n_{E,gaz} = \frac{p_E V}{RT} = \frac{p_{vap} V}{RT} = 2,4 \text{ mmol}$$

Il faut donc 2,4 mmol pour saturer l'air en éthanol : or on en a apporté $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$. On en déduit que la saturation de l'air va bien se produire, et qu'il restera en phase liquide une quantité d'éthanol égale à :

$$n_{E,liq} = n_0 - n_{E,gaz} = 7,6 \text{ mmol}$$

À l'équilibre de l'évaporation, il restera $n_{E,liq} = 7,6 \text{ mmol}$ d'éthanol liquide, en équilibre avec une atmosphère saturée en éthanol, à la pression partielle $p_E = p_{vap} = 5,8 \text{ kPa}$.

2) La réaction se produisant **en phase gazeuse**, tous les constituants physico-chimiques sont des gaz (supposés parfaits), donc leur activité est égale à leur pression partielle divisée par la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$. On peut donc exprimer le quotient réactionnel associé à l'équation de la réaction de l'énoncé par (on note E l'éthanol et A l'éthanal) :

$$Q = \frac{p_A p_{H_2O}}{p_E \sqrt{p_{O_2} p^\circ}}$$

La réaction est quantitative ($K^\circ \gg 1$) ; elle conduira donc a priori à l'épuisement du réactif limitant, que ce soit l'éthanol ou le dioxygène. Cependant, cet épuisement **ne peut pas être rigoureusement total** : en effet, si l'une des pressions p_E ou p_{O_2} tendait vers zéro, le quotient réactionnel Q tendrait vers $+\infty$ d'après l'expression précédente, ce qui est impossible sans passer par la valeur $Q = K^\circ$, qui est une situation d'équilibre chimique où l'évolution s'arrête.

La réaction d'oxydation de l'éthanol en phase gazeuse est quasi-totale.

3) La quantité initiale d'éthanol est connue depuis la question 1. On calcule maintenant la quantité de dioxygène initialement présente dans l'air du flacon. Connaissant la pression initiale de l'air $p_0 = 1,00$ bar et la fraction molaire $x_{O_2} = 0,20$ du dioxygène, on en déduit la pression partielle de celui-ci : $p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p_0 = 0,20$ bar et donc la quantité de matière de dioxygène par application de la loi des gaz parfaits :

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V}{RT} = 8,2 \text{ mmol}$$

Par comparaison avec la quantité initiale d'éthanol dans l'air $n_{E,gaz} = 2,4$ mmol et compte tenu d'un nombre stœchiométrique plus faible pour O_2 , il paraît évident que le réactif limitant en phase gazeuse est l'éthanol. Mais il faut se souvenir qu'il y a présence d'éthanol liquide au fond du flacon ! Lorsque l'oxydation de l'éthanol gazeux commence, cela fait baisser la pression partielle de l'éthanol en-dessous de p_{vap} ... l'évaporation de l'éthanol reprend donc, d'autant plus que la forte exothermicité de la réaction apporte rapidement la chaleur nécessaire.

Si on fait l'hypothèse que l'intégralité de l'éthanol liquide s'évapore, alors la quantité nécessaire de dioxygène pour oxyder la totalité des $n_0 = 10,0$ mmol d'éthanol est, compte tenu de la stœchiométrie, de $\frac{n_0}{2} = 5,0$ mmol. Or on en a introduit $n_{O_2} = 8,2$ mmol, ce qui est supérieur.

En conclusion : même compte tenu de l'évaporation totale de l'éthanol liquide, le dioxygène est le réactif en excès.

Le filament s'éteint progressivement, après l'évaporation totale de l'éthanol, par épuisement quasi-totale de celui-ci dans la phase gazeuse.

4) Comme on l'a expliqué précédemment, on prévoit une évaporation totale de l'éthanol liquide et une oxydation quasi-totale de celui-ci. Le système dans l'état final contiendra donc uniquement une phase gazeuse, contenant **le diazote de l'air initial**, qui n'a pas été concerné par la réaction, et **tous les autres gaz dont on déduit les quantités par bilan de matière** :

	$E_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$A_{(g)}$	H_2O
quantités apportées	10,0	8,2	0	0
quantités finales	traces	3,2	10,0	10,0

(quantités de matière en mmol)

Pour le diazote, la pression partielle initiale était de $p_{N_2} = x_{N_2} \cdot p_0 = 0,80$ bar, d'où la quantité de matière : $n_{N_2} = \frac{p_{N_2} V}{RT} = 32,8$ mmol ; cette quantité est inchangée dans l'état final, de même que la pression partielle, une fois que le flacon a refroidi et repris sa température initiale.

L'éthanal et l'eau se retrouveront à la pression partielle : $p_A = p_{H_2O} = \frac{(10,0 \text{ mmol})RT}{V} = 0,24$ bar

La pression partielle finale de dioxygène sera : $p_{O_2} = \frac{(3,2 \text{ mmol})RT}{V} = 0,08$ bar.

La pression partielle finale d'éthanol est nécessairement infime, car l'énoncé nous dit que la réaction est quantitative, c'est-à-dire ici quasi-totale. On est donc sûr d'avoir $p_E < p_{vap}$, ce qui valide le fait que l'éthanol liquide a disparu.

On peut calculer la pression totale de cette phase gazeuse, sachant que pour un gaz parfait, la pression

totale est la somme des pressions partielles :

$$p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_A + p_{H_2O} + p_E = 1,36 \text{ bar}$$

En conclusion :

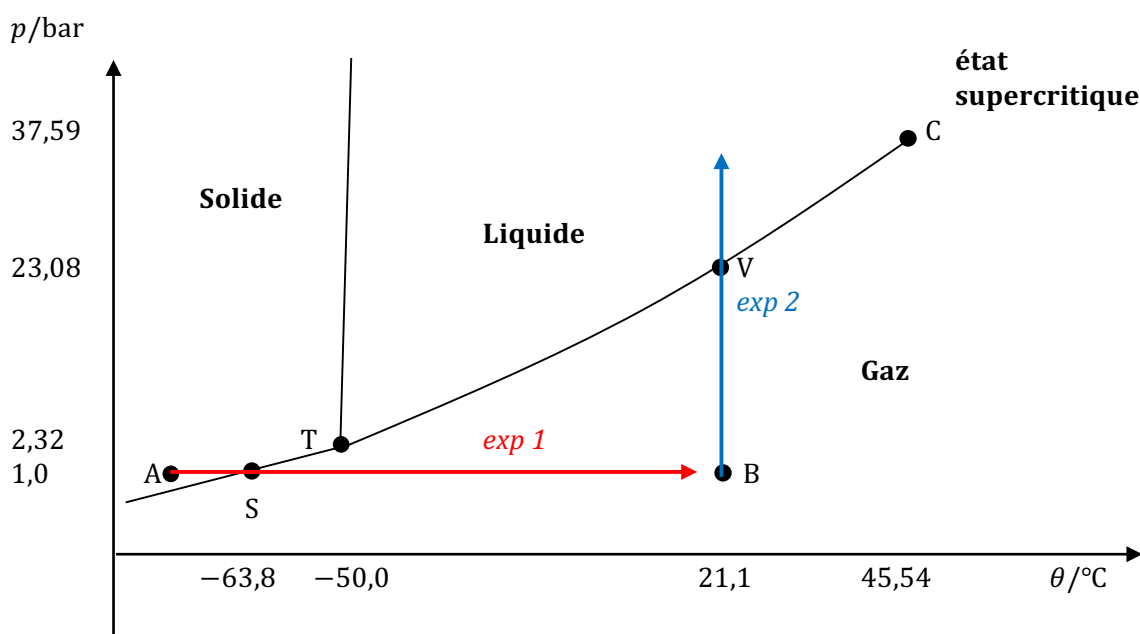
Le système final est constitué d'une phase gazeuse à la pression $p = 1,36 \text{ bar}$, contenant : 32,8 mmol de N_2 ; 3,2 mmol de O_2 ; 10,0 mmol d'éthanal ; 10,0 mmol d'eau ; des traces d'éthanol.

Remarque : on trouve dans la littérature que la pression de vapeur de l'éthanal est de 1,01 bar à 20°C, ce qui est supérieur à $p_A = 0,24 \text{ bar}$. Ceci confirme bien que l'éthanal reste exclusivement en phase gazeuse. Par contre, la pression partielle de l'eau est largement inférieure (on trouve 0,02 bar dans le document du cours) ; on prévoit donc qu'en fait, de la vapeur d'eau va se liquéfier ! On observera donc l'apparition de buée sur les parois du flacon.

III) La machine de Cailletet

Diagramme de phases de SF_6

1) Allure du diagramme de phases :



2) Après conversion des degrés kelvins en degrés celcius ($\frac{\theta}{^{\circ}C} = \frac{T}{K} - 273,15$) et des pascals en bars (1 bar = 10^5 Pa), on trouve les coordonnées des points fournis dans l'énoncé et le document 2 :

- le **point triple** T (-50,0°C ; 2,32 bar) ;
- le « point de fusion », qui est réalité un **point de sublimation**, comme précisé dans l'énoncé et qui est cohérent avec le fait que la pression triple est inférieure à 1,0 bar (l'état liquide n'existe pas sous 1,0 bar) : S (-63,8°C ; 1,0 bar) ;
- le point V (21,1°C ; 23,08 bar) correspondant à la pression de vapeur saturante à 21,1°C ;
- le **point critique** C (45,54°C ; 37,59 bar)

Expérience 1

3) La pression usuelle du laboratoire est voisine de 1,0 bar. Si on place le point A (-78°C ; 1,0 bar) sur le diagramme de phases, qui correspond aux conditions dans le verre de montre placé dans la carboglace, on constate que :

L'hexafluorure de soufre est initialement solide dans le verre de montre.

Remarque : cela n'exclut pas qu'une partie du solide se sublime progressivement dans l'air du laboratoire, jusqu'à ce que l'air soit saturé en vapeurs de SF₆.

Lorsqu'on retire le verre de montre du cristalliseur et qu'on le pose sur la paillasse, l'air ambiant et la paillasse lui transfèrent progressivement de la chaleur, puisque le laboratoire est à une température d'environ 20°C. La transformation est isobare (la pression reste toujours celle du laboratoire, 1,0 bar). On peut la représenter à partir du chemin dessiné en rouge sur le diagramme de phases de la question 1, ce qui permet de prévoir les phénomènes qui vont se produire :

- tout d'abord le solide voit sa température augmenter jusqu'au point de sublimation (-63,8°C) : segment [AS].
- on observe alors que le solide se met à frémir et à se transformer en gaz : il se **sublime**. Pendant la durée de cette transformation, la température reste égale à -63,8°C : point S. Cette sublimation se produit jusqu'à la **disparition totale du solide**.
- lorsque la coupelle est vide, SF₆ est entièrement sous forme gazeuse. Or ce gaz s'est répandu dans l'air du laboratoire, il se retrouve donc très rapidement à la température du laboratoire, soit 20°C.

Il faut remarquer, d'après les informations du document 2, que l'hexafluorure de soufre étant ininflammable, inexplorable, inerte, sans toxicité connue, cette expérience peut être réalisée sans danger dans le laboratoire.

Expérience 2

4) Si on place le point B (21°C; 1,0 bar) sur le diagramme de phases, qui correspond aux conditions initiales dans l'enceinte, on constate que :

L'hexafluorure de soufre est initialement gazeux dans l'enceinte.

5) La température étant maintenue constante à 21°C par le thermostat, la transformation est isotherme. On peut la représenter à partir du chemin dessiné en bleu sur le diagramme de phases de la question 1, ce qui permet de prévoir les phénomènes qui vont se produire :

- tout d'abord le gaz est comprimé, au fur et à mesure qu'on réduit son volume en tournant le volant. La pression augmente : segment [BV] .
- lorsque la pression atteint la valeur $p_V = 23,08$ bar, les premières gouttes de liquide apparaissent ; au fur et à mesure qu'on tourne le volant, le volume de gaz diminue et la quantité de liquide augmente : SF₆ se **liquéfie** à **pression constante** $p_V = 23,08$ bar : point V. Cette liquéfaction se poursuit jusqu'à **disparition totale du gaz**.
- lorsqu'il n'y a plus que du liquide, il devient très difficile de tourner le volant : en effet, les liquides sont très peu compressibles : la pression augmente (on passe au-dessus du point V), mais le volume diminue à peine...

Expérience 3

6) L'objectif est de mesurer la pression de vapeur à différentes températures. Pour cela, il faut rechercher **l'équilibre liquide/vapeur** à différentes températures imposées par le thermostat. Le protocole est le suivant :

- régler le thermostat sur $\theta_1 = 21^\circ\text{C}$; tourner le volant jusqu'à voir apparaître la phase liquide, mais sans faire disparaître la phase gazeuse (comme dans l'expérience 2) ; lire la pression p_{V1} (qui sera égale à 23,08 bar dans ce cas), et placer le point V sur le diagramme ;
- augmenter la température en jouant sur le réglage du thermostat ; lorsque la température est stable à la valeur θ_i , s'assurer qu'il y a toujours **présence de la phase liquide et de la phase gazeuse** ; si ce n'est pas le cas, tourner le volant pour faire réapparaître **les deux**

phases en équilibre ; lire la pression p_{Vi} et placer le point (θ_i, p_{Vi}) sur le diagramme ;

- recommencer l'étape précédente, en augmentant progressivement la température, afin de relever un grand nombre de points (θ_i, p_{Vi}) ;

- lorsqu'on atteint la température critique θ_C , on observe une opalescence, avec disparition de la frontière liquide/gaz. Le fluide devient supercritique. Il est impossible de retrouver deux phases, quelle que soit la position du volant. Noter la pression critique p_C .

Un problème de masse...

7) D'après la photo, on peut estimer que l'éprouvette contenant l'hexafluorure de soufre a les dimensions d'un tube à essais usuel. Il s'agit d'un cylindre d'environ $\ell = 10$ cm de haut pour $S = 1$ cm² de section. Son volume est donc approximativement : $V = S \times \ell \approx 10$ cm³.

On voit sur la photo que le manomètre indique environ 10 bar, mais comme on ne distingue pas bien la position du mercure, il vaut mieux revenir à ce qu'on a dit à l'expérience précédente : au point B (à $\theta_B = 20^\circ\text{C}$, soit $T_B = 293$ K et sous $p_B = 1$ bar), on sait que le mercure doit être assez bas, puisqu'on n'a pas commencé la compression. On devrait donc avoir à peu près la totalité du volume V occupé par SF₆ à l'état gazeux. On peut donc estimer la quantité de matière présente dans l'enceinte en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{p_B V}{RT_B}$$

En multipliant par la masse molaire M (donnée dans le document 2) on en déduit la masse :

$$m = \frac{p_B V}{RT_B} M$$

L'application numérique donne :

On peut estimer la masse de SF₆ dans l'enceinte à environ $m \approx 60$ mg.

Cette masse est très faible : comparée aux doses de toxicité aiguë fournies dans le document 2, on voit qu'il n'y a pas de risque de s'intoxiquer avec SF₆, même si on casse la machine de Cailletet !