

Année scolaire  
2019/2020

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.

**Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.**

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

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

On admet que l'air est constitué approximativement de 20% de dioxygène et de 80% de diazote.

On rappelle que, pour une série de  $N$  mesures dont la moyenne est  $\bar{x}$  et l'évaluateur de l'écart-type est  $s_x$ , l'incertitude-type sur la moyenne est évaluée par la formule :  $\frac{s_x}{\sqrt{N}}$ .

## I) L'éther de diéthyle

L'éther de diéthyle, parfois simplement appelé « éther », est un solvant organique couramment utilisé au laboratoire de chimie, notamment dans les synthèses magnésiennes.



Il se présente sous forme d'un liquide très volatil et très **inflammable**, ce qui constitue son principal danger.

Sur les bouteilles d'éther, on peut en effet trouver, entre autres, le pictogramme ci-contre et la phrase ci-dessous :

**H224** : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables

La formule moléculaire de l'éther est  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , que l'on pourra noter plus simplement E.

On fournit quelques données concernant ce composé :

- sa masse molaire :  $M_E = 74,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- sa densité à  $20^\circ\text{C}$  :  $d_E = 0,714$  ;
- son point critique :  $p_C = 36,4 \text{ bar}$  ;  $T_C = 194^\circ\text{C}$  ;
- son point triple :  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$  ;  $T_T = -116^\circ\text{C}$  ;
- sa température de fusion :  $T_{fus} = -116^\circ\text{C}$  (sous  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ )

### Conservation de l'éther dans une bouteille hermétique

- On considère une bouteille de volume  $V = 1,000 \text{ L}$ , dont le bouchon est muni d'un capteur de pression (manomètre).
- On remplit la bouteille avec  $500 \text{ mL}$  d'éther, puis on referme hermétiquement le bouchon. En raison de l'air contenu dans la bouteille, le manomètre indique initialement la pression  $p_0 = 1,01 \text{ bar}$ , qui est la pression atmosphérique. La température du laboratoire est de  $\theta = 20^\circ\text{C}$ .
- La bouteille est alors entreposée dans un placard du laboratoire, à la température constante de  $\theta = 20^\circ\text{C}$ . Après quelques heures, le manomètre se fixe à la valeur  $p = 1,60 \text{ bar}$ .
- La bouteille est alors oubliée dans le placard, jusqu'aux vacances d'été, où une canicule particulièrement intense s'installe. La température dans le laboratoire monte alors jusqu'à  $\theta' = 35^\circ\text{C}$  ! On constate alors dans ces conditions que le manomètre indique  $p' = 2,08 \text{ bar}$ .

- 1) Calculer les quantités de matière, en moles, de dioxygène et de diazote contenues dans la bouteille lorsqu'on vient juste de refermer le bouchon, lorsque le manomètre indique  $p_0 = 1,01$  bar. Déterminer également la quantité de matière d'éther liquide que l'on a introduite dans la bouteille.
- 2) Pour quelle raison la pression augmente-t-elle progressivement dans la bouteille, pour finalement se fixer à la valeur  $p = 1,60$  bar ? La transformation qui s'est produite est-elle physique, chimique ou nucléaire ? Écrire l'équation de la réaction qui la modélise.
- 3) Calculer la quantité de matière d'éther dans la phase gazeuse lorsque le manomètre indique  $p = 1,60$  bar. On supposera, et on vérifiera, que les volumes des phases liquide et gazeuse sont restées quasi inchangées.
- 4) Déterminer la pression de vapeur de l'éther à  $\theta = 20^\circ\text{C}$ .
- 5) Déterminer la pression de vapeur de l'éther à  $\theta' = 35^\circ\text{C}$ . On considérera à nouveau que le volume des phases n'a pas notablement varié dans la bouteille portée à cette température.
- 6) La pression atmosphérique dans le laboratoire étant toujours de  $p_0 = 1,01$  bar pendant la canicule, que va-t-il se passer si on ouvre la bouteille à ce moment-là ?
- 7) Expliquer pourquoi il faut toujours conserver les flacons d'éther dans des locaux bien ventilés.

### Diagramme de phases de l'éther

- 8) Tracer l'allure du diagramme de phases de l'éther (abscisse  $T$  ; ordonnée  $p$ ). Attribuer les domaines aux différents états physiques. Placer tous les points dont vous connaissez les coordonnées.
- 9) Donner des conditions de température et de pression pour lesquelles l'éther est dans l'état supercritique. Que faudrait-il faire pour ramener l'éther dans l'état gazeux ? dans l'état liquide ?
- 10) Pourquoi l'éther n'est-il jamais utilisé industriellement dans son état supercritique ? Citer un autre corps pur que l'on utilise, par contre, dans cet état dans de nombreux procédés, et expliquer en quelques lignes quel en est l'intérêt.
- 11) On considère de l'éther pur à  $T = 298$  K sous  $p^\circ = 1$  bar, placé dans un ballon, lui-même plongeant dans un bain marie thermostaté à  $T = 298$  K. L'orifice du ballon est connecté à une pompe à vide, qui permet d'abaisser progressivement la pression par aspiration de la phase gazeuse. Décrire les phénomènes observés, en s'appuyant sur le diagramme de phases ; décrire l'évolution de la pression tout au long de la transformation.

## II) Solutions saturées d'oxalate de sodium

L'oxalate de sodium est un solide ionique se présentant sous forme d'une poudre blanche (photo ci-contre).

Sa formule chimique est  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ .

Un préparateur introduit des quantités diverses de cette poudre dans huit bechers, numérotés de 1 à 8. Il ajoute  $V_0 = 50$  mL d'eau distillée dans chaque becher, y introduit un barreau aimanté, puis les place sur agitateur magnétique pendant environ une demi-heure.

Il mesure alors la conductivité de la solution aqueuse présente dans chaque becher et obtient les résultats suivants :



Numéro becher $i$	1	2	3	4	5	6	7	8
Conductivité mesurée $\sigma_i$ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	6,82	6,91	6,95	6,86	7,01	6,78	6,81	4,36

Le préparateur constate en outre qu'il reste du solide dans les bechers numérotés 1 à 7 lorsqu'il réalise ses mesures, alors que la solution du becher n°8 est limpide.

- 1) Comment nomme-t-on la partie d'un conductimètre que l'on plonge dans une solution aqueuse ? La décrire. Expliquer pourquoi un conductimètre doit être étalonné avant utilisation, et rappeler la procédure pour réaliser cet étalonnage.
- 2) L'oxalate de sodium  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$  est-il un corps pur ou un mélange ? Ce solide est constitué de deux types d'entités : des ions  $\text{Na}^+$  et des ions oxalate. Donner la formule d'un ion oxalate.
- 3) Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'oxalate de sodium dans l'eau. Quelle relation y a-t-il entre la concentration des ions  $\text{Na}^+$  et la concentration des ions oxalate dans chacun des bechers ?
- 4) Montrer que les solutions des bechers 1 à 7 ont nécessairement la même composition.
- 5) On donne les conductivités ioniques molaires du cation  $\text{Na}^+$  :  $\lambda_+ = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et de l'anion oxalate :  $\lambda_- = 148,2 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , valeurs que l'on supposera parfaitement connues. Déterminer la valeur de la solubilité de l'oxalate de sodium assortie de son incertitude.
- 6) En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de dissolution de l'oxalate de sodium, écrite à la question 3.
- 7) Estimer la valeur de la concentration  $C_0$  de la solution d'oxalate de sodium dans le becher n°8.

On ajoute  $V_1 = 30 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , de concentration  $C_1 = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le becher n°8.

- 8) Déterminer les concentrations apportées des différents ions :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et oxalate dans le becher n°8 (juste après le mélange des solutions mais avant que toute réaction n'ait lieu).
- 9) Montrer alors que cet ajout d'eau salée devrait entraîner une précipitation d'oxalate de sodium, mais qu'il est impossible que cette précipitation soit rigoureusement totale. Pourquoi est-il également peu probable qu'elle soit quasi-totale ?
- 10) Établir l'équation qu'il faudrait résoudre pour calculer la quantité de matière de précipité qui se formera dans l'état final. On ne demande pas de résoudre cette équation.

### III) Destruction de diiode par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium

À température ambiante, le diiode est un solide se présentant sous forme de petits cristaux noir violacé. On souhaite détruire du diiode solide par une solution aqueuse (S) de  $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$  de concentration  $C = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (rappel : contient les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  aux concentrations respectives  $2C$  et  $C$ ).

Pour cela, on introduit une masse  $m = 2,00 \text{ g}$  de diiode solide à détruire dans un becher, et on verse par-dessus un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de solution (S). Les ions thiosulfate réduisent alors le diiode, ce qui conduit à la formation d'ions tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}{}_{(aq)}$  et d'ions iodure  $\text{I}^-{}_{(aq)}$ .

- 1) Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation, en choisissant un nombre stœchiométrique de 1 devant  $\text{I}_{2(s)}$ .
- 2) La constante d'équilibre de la réaction précédente est  $K^\circ = 2,8 \cdot 10^{+15}$ . En déduire complètement l'état final du système : concentration de tous les ions présents dans la solution, présence ou non de diiode. Cet état final est-il un état d'équilibre chimique ?
- 3) Quel volume de solution (S) faudrait-il verser au minimum pour obtenir la disparition totale du diiode ?

Masse molaire de I :  $126,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## IV) Intoxication au monoxyde de carbone

### Document 1 - Effets du monoxyde de carbone sur l'organisme

Les effets du monoxyde de carbone sur l'organisme humain en fonction de sa fraction molaire en parties par million (1 ppm = 0,0001 %) sont énumérés ci-dessous :

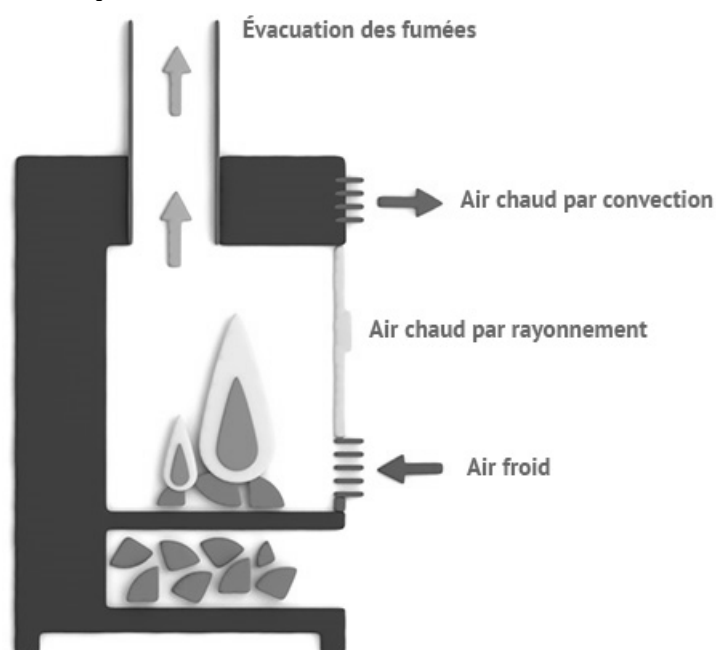
- 35 ppm : maux de tête et étourdissements dans un délai de six à huit heures ;
- 100 ppm : légers maux de tête au bout de deux à trois heures ;
- 800 ppm : étourdissements, nausées, convulsions apparaissant dans un délai de 45 minutes ;
- 6 400 ppm : maux de tête et vertiges apparaissant en une à deux minutes. La mort survient en un peu moins de 20 minutes ;
- 12 800 ppm : perte de connaissance immédiate. La mort survient en un peu moins de trois minutes.

Source : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication\\_au\\_monoxyde\\_de\\_carbone](https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication_au_monoxyde_de_carbone)

### Document 2 - Chauffage d'une maison par un poêle à bois ou à charbon

Le poêle est un appareil de chauffage dont les premières utilisations remontent au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Son principe repose sur la combustion exothermique du carbone solide sous forme de charbon (à des températures d'environ 300 °C) en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et en monoxyde de carbone CO gazeux, la chaleur dégagée se propageant par convection et par rayonnement. L'entrée d'air froid, renouvelé via la grille d'aération séparant la pièce de l'extérieur, permet d'alimenter la combustion du bois ou du charbon (la pièce considérée étant en dépression par rapport à l'extérieur). Il convient de bien régler le tirage (ou débit d'entrée) de l'installation : si celui-ci est trop bas, le charbon ou le bois brûleront mal et pourront former des gaz polluants. À l'inverse, s'il est trop fort, trop de combustible sera consommé, entraînant un gaspillage énergétique. Les gaz issus de la combustion sont évacués par un conduit menant vers l'extérieur. En cas de mauvais entretien du conduit d'évacuation, celui-ci peut s'encrasser par des dépôts de suie (charbon) et s'obstruer, provoquant le refoulement des gaz à l'intérieur de la pièce.

Le schéma de principe est représenté ci-dessous :



Source : <http://www.lenergioutcompris.fr/travaux-chauffage/poele-a-buches/comment-ca-marche>

- 1) On supposera que le charbon utilisé est du carbone pur, que l'on notera  $C_{(s)}$ . Écrire les équations des deux réactions simultanées se déroulant dans le poêle à charbon.
- 2) Quelle est l'influence d'un tirage trop faible sur le rapport entre la quantité des deux gaz formés par combustion ?

On considère une pièce à une température de  $20^{\circ}\text{C}$  et une pression  $p = p^{\circ}$  assimilée à un pavé rectangulaire de dimensions ( $L = 5,2 \text{ m}$  ;  $\ell = 5,0 \text{ m}$  ;  $h = 2,5 \text{ m}$ ) au milieu de laquelle un poêle à charbon est installé. On considère une situation de tirage en dioxygène dans laquelle l'oxydation en monoxyde de carbone consomme 12% de la quantité initiale de carbone. Dans ces conditions, on estime que le charbon brûle au rythme d'environ 80 g par minute et que les gaz sont répartis de façon uniforme dans la pièce.

- 3) À partir du document 1, estimer au bout de combien de temps l'accumulation de gaz dans la pièce peut provoquer le décès d'un être humain en cas d'obturation du conduit d'évacuation.

Masse molaire de C :  $12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$