

PCSI 2019/2020

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

I) L'éther de diéthyle

Conservation de l'éther dans une bouteille hermétique

1) La bouteille a une capacité de $V = 1,000$ L. On la remplit avec un volume $V_E = 500$ mL d'éther (liquide). Le volume restant pour la phase gazeuse est donc $V_g = 500$ mL.

La température absolue dans l'enceinte est $T = (20 + 273)$ K = 293 K.

On détermine la quantité de matière totale de gaz $n_{g,0}$ initialement présents dans la phase gazeuse en appliquant la loi des gaz parfaits (*attention à bien utiliser les unités S.I. ! Pa pour la pression, m³ pour le volume...*) :

$$p_0 V_g = n_{g,0} RT$$

$$\Rightarrow n_{g,0} = \frac{p_0 V_g}{RT} = 0,0207 \text{ mol}$$

Or l'air est constitué approximativement de 20% de O₂ et 80% de N₂, donc :

La phase gazeuse contient initialement $n_{g,0} = 0,0207$ mol de gaz, répartis en $n_{O_2} = 0,20 n_{g,0} = 0,0041$ mol de dioxygène et $n_{N_2} = 0,80 n_{g,0} = 0,0166$ mol de diazote.

La masse volumique de l'éther liquide étant de $\rho_E = 0,714$ g·mL⁻¹, on en déduit la masse contenue dans la bouteille par $m_E = \rho_E V_E$, et donc la quantité de matière par :

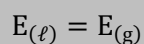
$$n_E = \frac{m_E}{M_E} = \frac{\rho_E V_E}{M_E}$$

Application numérique (*attention aussi aux unités : on peut garder g·mL⁻¹ pour ρ_E si V_E est en mL... on obtient ainsi des g, que l'on divise par des g·mol⁻¹... ce qui donne bien des mol...*) :

La phase liquide contient $n_E = 4,82$ mol d'éther.

*Remarque sur les ordres de grandeur : un liquide étant un **corps condensé**, les molécules y sont au contact les unes des autres, alors que dans un gaz, elles sont très éloignées les unes des autres. **Un liquide est donc usuellement beaucoup plus dense qu'un gaz**, de plusieurs ordres de grandeur. Il est donc logique de trouver qu'un volume donné de liquide contient des centaines ou des milliers de fois plus de molécules qu'un même volume de gaz !*

2) La température étant constante et le volume de gaz quasiment aussi, l'augmentation de pression est due à l'augmentation de la quantité de matière de gaz. Ce gaz supplémentaire ne peut venir que de l'évaporation de l'éther, qui est une **transformation physique** (changement d'état d'une même espèce chimique), que l'on peut modéliser par la réaction d'équation :



3) On peut calculer la nouvelle quantité de matière totale de gaz n_g grâce à la loi des gaz parfaits :

$$p V_g = n_g RT$$

$$\Rightarrow n_g = \frac{pV_g}{RT} = 0,0329 \text{ mol}$$

Comme l'air présent au début est toujours là, cette quantité représente la quantité $n_{g,0}$ qu'on avait au début, additionnée de la quantité d'éther $n_{E,g}$ qui s'est vaporisée : $n_g = n_{g,0} + n_{E,g}$.

D'où :

$$n_{E,g} = n_g - n_{g,0} = 0,0122 \text{ mol}$$

La phase gazeuse contient maintenant 0,0207 mol d'air et 0,0122 mol d'éther.

On remarque que la quantité d'éther qui s'est vaporisée représente $\frac{0,0122}{4,82} \times 100 \approx 0,3\%$ de la quantité d'éther qu'on avait apportée sous forme liquide. On peut donc bien considérer comme quasi inchangée la quantité de liquide, donc son volume, ... donc le volume restant pour le gaz.

4) La pression de vapeur d'un liquide pur est la pression d'équilibre de vaporisation, ici $E_{(l)} = E_{(g)}$, c'est-à-dire la pression que prendrait de l'éther gazeux pur **en équilibre** avec le liquide à la température considérée.

Ici, la phase gazeuse n'est pas pure, il s'agit donc de la pression **partielle** de l'éther gazeux en équilibre avec le liquide présent :

$$p_v(20^\circ\text{C}) = p_E = n_{E,g} \frac{RT}{V_g} = (n_g - n_{g,0}) \frac{RT}{V} = n_g \frac{RT}{V} - n_{g,0} \frac{RT}{V} = p - p_0 = 0,59 \text{ bar}$$

La pression de vapeur de l'éther à 20°C est de $p_v(20^\circ\text{C}) = 0,59 \text{ bar}$.

5) Il s'agit de la nouvelle pression partielle de l'éther, dans le mélange gazeux en équilibre avec le liquide, toujours présent, à 35°C, soit à $T' = (35 + 273) = 308 \text{ K}$. La quantité d'air est inchangée, mais la quantité d'éther en phase gazeuse $n'_{E,g}$ a augmenté. On a maintenant une quantité totale de gaz de $n'_g = n_{g,0} + n'_{E,g}$.

$$p_v(35^\circ\text{C}) = p'_E = n'_{E,g} \frac{RT'}{V_g} = (n'_g - n_{g,0}) \frac{RT'}{V} = n'_g \frac{RT'}{V} - n_{g,0} \frac{RT'}{V} = p' - n_{g,0} \frac{RT'}{V} = 1,02 \text{ bar}$$

La pression de vapeur de l'éther à 35°C est de $p_v(35^\circ\text{C}) = 1,02 \text{ bar}$.

6) Si on ouvre la bouteille, une partie du gaz s'échappe et la pression retombe brutalement à la pression atmosphérique, soit $p_0 = 1,01 \text{ bar}$.

Or la pression de vapeur $p_v(35^\circ\text{C}) = 1,02 \text{ bar}$ est supérieure à p_0 . L'éther va donc **se mettre à bouillir spontanément** ! En effet, des bulles d'éther gazeux pur apparaissent dans le liquide se mettent nécessairement à la pression du laboratoire, qui est alors une pression insuffisante pour atteindre l'équilibre... davantage de bulles vont donc apparaître, jusqu'à disparition complète du liquide !
On peut aussi dire que le liquide ne peut être stable puisque $p_0 < p_v(35^\circ\text{C})$: on se situe au-dessous de la courbe de vaporisation dans le diagramme de phases, l'état stable de l'éther est l'état gazeux.

Si on ouvre la bouteille, l'éther entre en ébullition... et finit par se vaporiser totalement dans l'air du laboratoire.

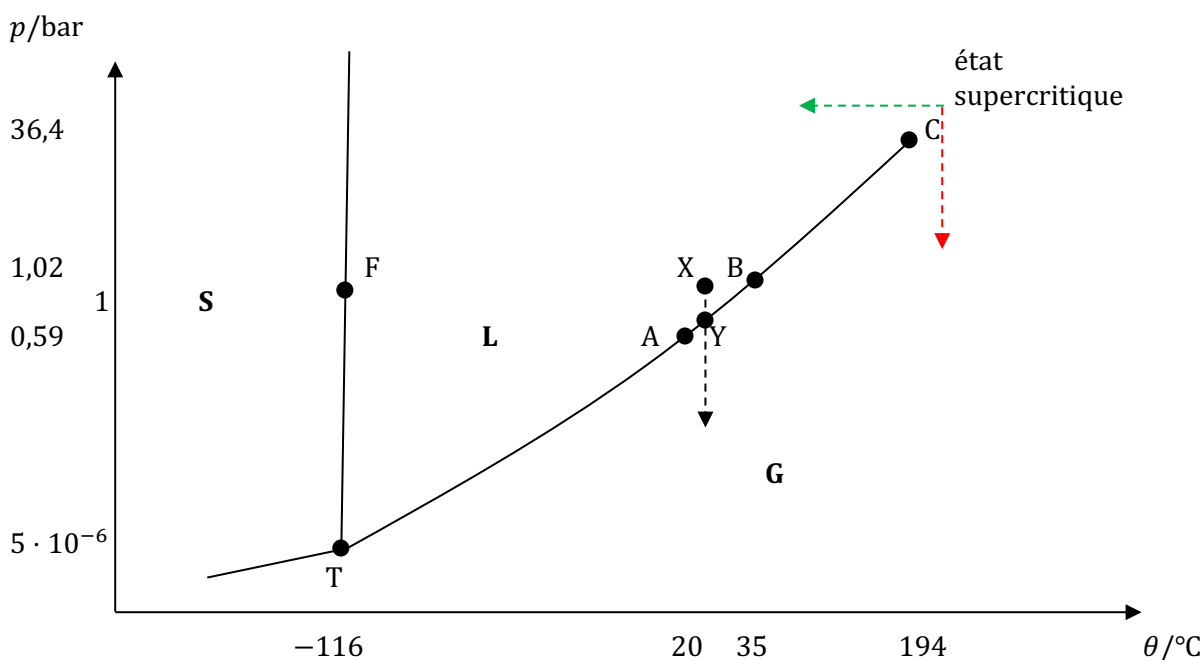
Remarque : l'ébullition étant endothermique, elle entraînera une baisse de température qui stoppera l'ébullition dès que p_v retombera sous p_0 ... mais l'évaporation continuera, plus lentement, mais inexorablement jusqu'à disparition du liquide.

7) Les bouchons des bouteilles d'éther sont rarement parfaitement hermétiques. Comme la pression a tendance à nettement augmenter dans les bouteilles, comme on l'a vu dans l'exercice, il risque fort d'y avoir des **fuites d'éther gazeux** dans les locaux où l'on stocke les bouteilles. Or **l'éther est extrêmement inflammable** (pictogramme et phrase H224) : il faut donc absolument éviter que la teneur en vapeurs d'éther augmente dans l'air, car il y aurait risque d'explosion, d'où la nécessité de ventiler.

Diagramme de phases de l'éther

8) Il y a cinq points particuliers à placer : le point triple T, le point critique C et le point de fusion F, qui sont donnés dans l'énoncé, et les deux points A et B correspondant aux pressions de vapeur à 20°C et 35°C, que l'on a déterminées aux questions 4 et 5.

Note : on ne respecte pas l'échelle sur le graphe ci-après, afin de voir distinctement tous les points.



9) L'état supercritique s'obtient lorsqu'on se situe au-delà du point critique C, donc pour un couple (p, θ) tel que :

$$p > 36,4 \text{ bar et } \theta > 194^\circ\text{C}$$

Pour revenir progressivement à l'état gazeux depuis l'état supercritique, on voit qu'il faut se déplacer vers le bas sur le graphe (flèche rouge), c'est-à-dire **abaisser la pression** à température constante (on peut ensuite abaisser la température, mais pas trop...).

Pour revenir progressivement à l'état liquide, il faut se déplacer vers la gauche (flèche verte), donc **abaisser la température** à pression constante (on peut ensuite baisser la pression, mais pas trop...).

10) L'état supercritique nécessite des conditions de température et de pression très élevées, ce qui est coûteux économiquement. De plus, l'éther est très inflammable. Une fuite d'éther à des températures aussi élevées entraînerait un **risque d'incendie** très important.

Par contre, on utilise industriellement **le dioxyde de carbone** dans son état supercritique pour de nombreuses applications, par exemple pour l'extraction de la caféine du café. Le dioxyde de carbone a une pression critique élevée (plus que l'éther), mais la température critique est peu élevée (31°C), et il n'est pas inflammable ni toxique ; il est abondant, naturel, renouvelable... Il répond ainsi à de nombreux critères de la chimie verte.

11) On vérifie tout d'abord sur le graphe que l'éther pur à $\theta = (298 - 273) = 25^\circ\text{C}$ est liquide sous $P^\circ = 1$ bar (point X sur le diagramme, à gauche de la portion AB). On le savait de toutes façons car l'énoncé nous dit dès le début que l'éther « se présente sous forme d'un liquide ».

Le liquide est placé dans un ballon en verre. Il se trouve donc en présence d'air.

Le ballon est placé dans un bain marie, dont le rôle est de maintenir la température constante.

Puis l'air du ballon est aspiré, ce qui a pour conséquence de faire baisser la pression. On se déplace donc suivant la flèche en pointillés tracée sur le graphe.

Quand on démarre la pompe à vide, l'air est aspiré avec quelques vapeurs d'éther et la pression baisse. Lorsque la pression atteint la frontière L/G, vers 0,6 bar (point Y) l'éther entre en ébullition.

Si on considère que l'air a été quasi-totalement aspiré, on se trouve donc en présence d'éther liquide

en présence de sa vapeur pure, émise en continu par l'ébullition. **La pression reste constante (point Y) durant toute la vaporisation, jusqu'à disparition de la dernière goutte de liquide** : $E_{(l)} \rightarrow E_{(g)}$. Quand il n'y a plus que de l'éther gazeux, la pression peut baisser à nouveau et on passe en-dessous du point Y.

II) Solutions saturées d'oxalate de sodium

1) La partie du conductimètre que l'on plonge dans la solution est

la cellule de conductimétrie.

Cette cellule est constituée de deux plaques parallèles en platine platiné, de surface environ 1 cm^2 et distantes d'environ 1 cm .

La grandeur physique mesurée par un conductimètre est la **conductance G de la cellule**, en siemens (S). Cette conductance dépend :

- des dimensions de la cellule ;
- de la conductivité σ de la solution située entre les plaques, en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Cette dépendance se traduit par la relation : $G = \frac{\sigma}{C}$, où C est une constante exprimée en mètres, appelée constante de cellule, caractéristique des dimensions de la cellule utilisée.

Lorsqu'on souhaite accéder à la valeur de la **conductivité** d'une solution, l'appareil mesure G et effectue : $\sigma = G \times C$. Pour que le résultat soit correct, il est donc nécessaire d'entrer au préalable dans l'appareil la valeur de la constante de cellule C pour la cellule utilisée. Pour ce faire, on réalise un **étalonnage** : on plonge la cellule dans une **solution étalon de conductivité connue**, on détermine la valeur de C pour que l'affichage de $G \times C$ donne la bonne valeur de conductivité, et on entre cette valeur de C dans l'appareil.

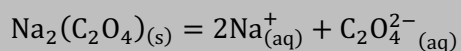
2) L'oxalate de sodium est **une unique espèce chimique**, constitué de cations Na^+ et d'anions oxalate en proportions définies (2 cations Na^+ pour 1 anion oxalate d'après la formule $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) :

L'oxalate de sodium est un corps pur.

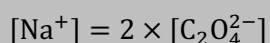
L'oxalate de sodium étant neutre, on en déduit qu'un ion oxalate doit porter deux charges négatives (1 ion oxalate doit neutraliser 2 ions Na^+) :

L'ion oxalate est l'ion polyatomique $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

3) Lors de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau, les ions se séparent et sont solvatés. L'équation de dissolution est :



Comme l'équation précédente le montre, la dissolution libère deux fois plus d'ions Na^+ que d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Si la solution ne contenait aucun de ces ions au départ et qu'aucune autre réaction impliquant l'un de ces ions n'a lieu, alors on a nécessairement, quelle que soit la quantité de solide qui se dissout :



4) D'après les indications fournies, dans les bechers numérotés 1 à 7, la conductivité n'évolue plus après une longue agitation, et **du solide est toujours présent** : la réaction de dissolution est donc dans une **situation d'équilibre chimique** dans ces bechers (on dit que ces solutions sont saturées).

D'après la loi de Guldberg et Waage (loi de l'équilibre chimique), le quotient réactionnel est donc égal à la constante d'équilibre K° de la réaction de dissolution, soit :

$$K^\circ = \frac{([\text{Na}^+]_{eq}^2 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq})}{(c^\circ)^3}$$

Or, d'après la question précédente, $[\text{Na}^+]_{eq} = 2 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq}$

On en déduit :

$$K^\circ = 4 \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq}}{c^\circ} \right)^3$$

Ainsi, **toutes les solutions des bechers 1 à 7 ont les mêmes concentrations en ions :**

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ}{4}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+]_{eq} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{K^\circ}{4}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

5) La solubilité de l'oxalate de sodium, notée s , est la concentration maximale que l'on peut en dissoudre dans de l'eau pure. Autrement dit, c'est la concentration qui s'est dissoute lorsque l'équilibre de dissolution est atteint, donc **dans les bechers 1 à 7**.

Lorsqu'une mole de solide ionique se dissout, il donne deux moles d'ions Na^+ et une mole d'ions oxalate ; on a donc, dans les bechers 1 à 7 : $[\text{Na}^+]_{eq} = 2s$ et $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq} = s$.

D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de ces solutions devrait donc être identique et égale à :

$$\sigma = \lambda_+ [\text{Na}^+]_{eq} + \lambda_- [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq} = \lambda_+ (2s) + \lambda_- (s) = s(2\lambda_+ + \lambda_-)$$

La solubilité peut donc se calculer par :

$$s = \frac{\sigma}{2\lambda_+ + \lambda_-}$$

D'après le tableau de valeurs fourni, les conductivités mesurées sont proches, mais pas identiques. Ceci est dû à la **variabilité expérimentale**. On peut alors calculer :

- la moyenne des conductivités mesurées : $\bar{\sigma} = 6,88 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$;
- l'évaluateur de l'écart-type de la série de mesures : $s_x = 0,08 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$;
- l'incertitude-type sur la moyenne : $\delta(\bar{\sigma}) = \frac{s_x}{\sqrt{7}} = 0,03 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

La meilleure valeur de solubilité se calcule à partir de la conductivité **moyenne**, et on trouve :

$$s = \frac{(6,88 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1})}{(2 \times 50,1 \cdot 10^{-4} + 148,2 \cdot 10^{-4}) \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}} = 277 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 0,277 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Si on suppose que les conductivités molaires sont parfaitement connues, alors on a immédiatement :

$$\frac{\delta(s)}{s} = \frac{\delta(\bar{\sigma})}{\bar{\sigma}} = 0,46\%$$

Le calcul donne une incertitude $\delta(s)$ évaluée à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que l'on peut arrondir à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour conclure :

La solubilité de l'oxalate de sodium est de $s = (0,277 \pm 0,002) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

6) Comme on l'a montré dans les deux questions précédentes, **lorsque la solution est saturée (équilibre chimique)**, on a :

$$K^\circ = 4 \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq}}{c^\circ} \right)^3$$

... et $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq} = s$

Donc :

$$K^\circ = 4 \left(\frac{S}{c^\circ} \right)^3 = 0,085$$

7) La solution du becher n°8 est limpide, la dissolution du solide a donc été totale. Ce n'est pas une situation d'équilibre chimique.

Dans ce cas, on a : $[C_2O_4^{2-}] = C_0$ et $[Na^+] = 2C_0$, et la loi de Kohlrausch s'écrit :

$$\sigma_8 = \lambda_+[Na^+] + \lambda_-[C_2O_4^{2-}] = \lambda_+(2C_0) + \lambda_-(C_0) = C_0(2\lambda_+ + \lambda_-)$$

On en déduit :

$$C_0 = \frac{\sigma_8}{(2\lambda_+ + \lambda_-)} = 0,176 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

8) N.B. La solution de chlorure de sodium contient des ions Na^+ et Cl^- chacun à la concentration C_1 .

Pour calculer la concentration de chaque soluté après qu'on a mélangé $V_0 = 50 \text{ mL}$ de solution du becher 8 avec $V_1 = 30 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de sodium, on divise la quantité apportée du soluté en question par le volume total $V_0 + V_1 = 80 \text{ mL}$ de la solution obtenue :

Après le mélange, les solutés sont aux concentrations :

$$[Na^+]_0 = \frac{2C_0V_0 + C_1V_1}{V_0 + V_1} = 0,970 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[Cl^-]_0 = \frac{C_1V_1}{V_0 + V_1} = 0,750 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[C_2O_4^{2-}]_0 = \frac{C_0V_0}{V_0 + V_1} = 0,110 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

9) On s'intéresse à nouveau à la réaction de précipitation de l'oxalate de sodium, c'est-à-dire à la réaction écrite à la question 3, d'équation $Na_2(C_2O_4)_{(s)} = 2Na^+_{(aq)} + C_2O_4^{2-}_{(aq)}$ et de constante d'équilibre $K^\circ = 0,085$ (le sens direct de cette réaction s'appelle la « dissolution » ; le sens indirect s'appelle la « précipitation »).

Pour montrer qu'une précipitation d'oxalate de sodium doit avoir lieu, il faut calculer le quotient réactionnel juste après le mélange :

$$Q_0 = \frac{([Na^+]_0^2 \times [C_2O_4^{2-}]_0)}{(c^\circ)^3} = 0,970^2 \times 0,750 = 0,103$$

On constate que $Q_0 > K^\circ$: après le mélange, la réaction doit donc évoluer dans le **sens indirect**, c'est-à-dire qu'une **précipitation doit avoir lieu**.

Les deux réactifs étant des solutés ($Na^+_{(aq)}$ et $C_2O_4^{2-}_{(aq)}$), **la précipitation ne peut pas être rigoureusement totale** (un soluté ne peut jamais disparaître totalement ; si c'était le cas, le quotient réactionnel s'annulerait, ce qui n'est pas possible sans être passé par une valeur où $Q = K^\circ$).

Il est peu probable que la précipitation soit quasi-totale, car $Q_0 = 0,103$ n'est pas très éloigné de $K^\circ = 0,085$. Le quotient réactionnel devrait passer de la valeur 0,103 à la valeur 0,085 pour une diminution relativement faible de la concentration des ions.

10) Pour trouver la quantité de matière de précipité formée dans l'état final, le plus simple est de poser un tableau d'avancement pour trouver l'avancement volumique à l'équilibre x_{eq} avec la loi de Guldberg et Waage :

	$\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$	=	$2\text{Na}_{(aq)}^+$	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(aq)}$
après mélange	absent		0,970		0,110
équilibre	présent		$0,970 - 2x'_{eq}$		$0,110 - x'_{eq}$

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $x'_{eq} = x_{eq}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$)

À l'équilibre, $Q_{eq} = K^\circ$, donc :

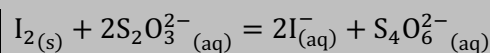
$$(0,970 - 2x'_{eq})^2(0,110 - x'_{eq}) = 0,085$$

On résout cette équation pour trouver x_{eq} , puis on multiplie par le volume $V_0 + V_1$ pour trouver l'avancement ξ_{eq} en moles, qui est égal à la quantité de matière de solide formé.

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

N.B. La solution (S) a été obtenue par dissolution de thiosulfate de sodium (l'équation de dissolution étant : $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$). Comme le rappelle l'énoncé, elle ne contient donc plus l'espèce chimique $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ mais deux solutés : des ions $\text{Na}_{(aq)}^+$ à la concentration $2C$ et des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à la concentration C .

1) Compte tenu des informations de l'énoncé et en respectant la conservation des éléments (I, S et O) et des charges, on trouve l'équation :



Rappel : les ions $\text{Na}_{(aq)}^+$ sont spectateurs. Leur quantité de matière n'est pas affectée par la réaction. Ils ne doivent donc pas figurer dans l'équation.

2) On calcule tout d'abord les quantités apportées :

$$\text{Diiode} : n_1 = \frac{m}{M(\text{I}_2)} = \frac{2,00 \text{ g}}{2 \times 126,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 7,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Ions thiosulfate} : n_2 = CV = (0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Comme la réaction consomme 2 ions thiosulfate pour 1 molécule de diiode et que les ions thiosulfate sont apportés en quantité plus faible que le diiode, il est clair que $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ est le réactif limitant.

Comme $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ est un soluté, leur disparition rigoureusement totale est impossible : on atteint donc nécessairement un **état final d'équilibre chimique**.

Par ailleurs, la constante d'équilibre étant extrêmement élevée ($K^\circ = 2,8 \cdot 10^{+15} \gg 1$), on s'attend à ce que la réaction soit **quasi-totale** dans l'état final. On utilise donc cette **hypothèse** pour construire le tableau d'avancement, l'avancement final étant alors supposé quasiment égal à l'avancement maximal ($\xi \approx \xi_{max} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) :

	$\text{I}_{2(s)}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$	$\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$
apporté	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0	0
état final (équilibre chimique)	$7,88 \cdot 10^{-3} - \xi$ $= 5,38 \cdot 10^{-3}$	traces ϵ	$2\xi = 5,00 \cdot 10^{-3}$	$\xi = 2,50 \cdot 10^{-3}$

Quantités de matière en moles ; ξ : avancement final ; $\xi' = \xi/\text{mol}$

On prévoit donc que dans l'état final, il reste $5,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de diiode solide, et que la solution contienne essentiellement :

$$\text{- des ions } \text{I}^- \text{ à la concentration } [\text{I}^-] = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

$$\text{- des ions } \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \text{ à la concentration } [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = \frac{2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ;$$

- des ions Na^+ à la concentration $[\text{Na}^+] = 2C = 1,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il reste à calculer la quantité résiduelle d'ions thiosulfate et à vérifier qu'elle est bien négligeable. Pour cela, on utilise la loi de Guldberg et Waage. L'état final étant un état d'équilibre chimique, on peut écrire que le quotient réactionnel y est égal à la constante d'équilibre, soit :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{I}^-]^2 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 c^\circ}$$

Cette relation permet de calculer la seule concentration inconnue à ce stade, celle des ions thiosulfate :

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{I}^-] \sqrt{\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{K^\circ \cdot c^\circ}} = (0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \sqrt{\frac{0,250}{2,8 \cdot 10^{15}}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La quantité de matière résiduelle d'ions thiosulfate est donc : $\epsilon = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$. Cette quantité est bien absolument négligeable devant la quantité apportée $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, **ce qui valide l'hypothèse** d'une réaction quasi-totale.

On peut donc conclure :

L'état final est un état d'équilibre chimique, constitué :

- de $5,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de diiode solide ;
- d'une solution aqueuse, contenant les solutés suivants aux concentrations suivantes :

$$[\text{I}^-] = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[\text{Na}^+] = 1,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) On a vu à la question précédente que le fait que l'ion thiosulfate soit réactif limitant impliquait un avancement maximal $\xi_{max} = \frac{n_2}{2} = \frac{CV}{2}$, où V est le volume de solution versée. L'avancement est alors quasiment égal à ξ_{max} et la quantité de diiode restant est : $n_1 - \xi_{max} = n_1 - \frac{CV}{2}$.

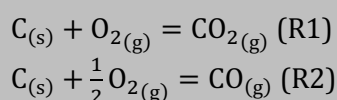
Ce résultat est valide (il reste du diiode) tant que $n_1 > \frac{CV}{2}$.

En revanche, si $\frac{CV}{2} > n_1$, le résultat devient incohérent. L'ion thiosulfate étant apporté en excès, il est impossible que l'avancement atteigne la valeur $\frac{CV}{2}$ par défaut de diiode. Il se produit donc une **rupture d'équilibre**, c'est-à-dire la **disparition totale du diiode solide**, avant que l'équilibre chimique ne soit atteint.

Pour obtenir la disparition totale du diiode, il faut que le diiode soit limitant, donc verser un volume de solution de thiosulfate de sodium tel que $\frac{CV}{2} > n_1$,
soit $V > \frac{2n_1}{c} = 31,5 \text{ mL}$.

IV) Intoxication au monoxyde de carbone

1) Comme indiqué dans le document 2, il y a deux produits possibles pour la combustion : le monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ et le dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$. La proportion de ces deux gaz dépend du « tirage ». Ils ne sont donc pas en relation de stœchiométrie imposée, et ils sont donc produits par **deux réactions simultanées indépendantes** :



2) Le document 2 indique qu'un tirage faible implique la formation de « gaz polluants ». D'après le document 1, le « gaz polluant » est visiblement le monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$:

Si le tirage est trop faible (débit d'air entrant insuffisant), la quantité de monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$ produite augmente par rapport à la quantité de dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$.

3) Pour juger de la dangerosité de l'air de la pièce, on se réfère au document 1.

Ainsi, on apprend que pour une fraction molaire $x_{\text{CO}} = 6400 \text{ ppm} = 0,006400$, la mort survient au bout de 20 minutes, et pour une fraction molaire $x_{\text{CO}} = 12800 \text{ ppm} = 0,012800$, la mort survient en à peine 3 minutes.

On va donc estimer en combien de temps de telles fractions molaires sont atteintes dans la pièce considérée.

Par définition : $x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{tot}}}$, où n_{tot} est la quantité de matière totale de gaz dans la pièce et n_{CO} est la quantité de matière de CO qui s'y trouve.

Quantité n_{tot} :

La réaction (R1) ne modifie pas la quantité de matière de gaz puisqu'une mole de O_2 est remplacée par une mole de CO_2 .

Seule la réaction (R2) peut modifier la quantité de matière de gaz dans la pièce, mais si on considère que la quantité de CO produite est faible par rapport à la quantité d'air (les fractions molaires mortelles sont très petites devant 1), alors n_{air} reste sensiblement égale à la quantité initiale : $n_{\text{tot}} \approx n_{\text{air}}$.

La pièce ayant un volume $V = L\ell h$, la loi des gaz parfaits permet d'estimer la quantité de matière d'air dans la pièce : $n_{\text{tot}} \approx n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT} = \frac{p^\circ L\ell h}{RT} = 2,7 \cdot 10^3 \text{ mol}$

Quantité n_{CO} :

L'énoncé indique qu'il brûle 80 g de carbone par minute, soit $\frac{80}{12,0} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

12% de ce carbone sert à produire CO selon la réaction (R2).

Il y a donc production de $0,12 \times \frac{80}{12,0} = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ de CO.

Pendant la durée t en minutes, la quantité de CO produite est donc, en moles : $n_{\text{CO}} = 0,80t$.

Conclusion :

Pour que x_{CO} atteigne la valeur 0,006400, soit $\frac{0,80t}{2,7 \cdot 10^3} = 0,006400$, il faut $t = 21,4 \text{ min}$... et la mort survient à peine 20 minutes après.

Pour que x_{CO} atteigne la valeur 0,012800, soit $\frac{0,80t}{2,7 \cdot 10^3} = 0,012800$, il faut $t = 42,7 \text{ min}$... et la mort survient à peine 3 minutes après.

On peut donc estimer à environ 40 minutes la durée au bout de laquelle le décès d'un être humain surviendrait dans cette pièce.