

Année scolaire
2020/2021

Classe de PCSI 3

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

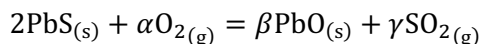
La pression atmosphérique du laboratoire sera prise égale à $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ et la température ambiante est de $\theta = 20^\circ\text{C}$.

Ce devoir est constitué de trois exercices indépendants.

I) Grillage de la galène

La galène est le principal minerai de plomb. Elle est constituée essentiellement de sulfure de plomb, espèce chimique de formule PbS et de masse molaire $M = 239,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Lors du traitement du minerai dans le but d'obtenir du plomb, on procède tout d'abord à une opération appelée grillage, dont l'équation de réaction est donnée ci-dessous :



Cette opération est réalisée à 700°C , température à laquelle la constante d'équilibre de la réaction a pour valeur $K^\circ = 3 \cdot 10^{+46}$.

1) Rappeler les règles de conservation que doivent respecter les nombres stœchiométriques dans l'équation symbolisant une réaction chimique, et donner les valeurs de α , β et γ .

Dans une enceinte de volume initial $V_0 = 1,00 \text{ m}^3$, on introduit une masse $m_0 = 100 \text{ g}$ de galène PbS , ainsi que de l'air sous pression de $1,00 \text{ bar}$ et à température de 700°C . Grâce à une paroi coulissante, la pression est maintenue constante dans l'enceinte pendant toute la transformation. Grâce à un thermostat, la température est maintenue constante à 700°C .

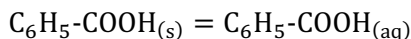
- 2)** Comment qualifie-t-on une transformation à pression constante ? à température constante ?
- 3)** Déterminer les quantités de matière apportées de galène, de dioxygène et de diazote dans le système initial : $n_{\text{PbS},0}$ et $n_{\text{O}_2,0}$ et $n_{\text{N}_2,0}$.
- 4)** Montrer que le système précédent n'est pas initialement à l'équilibre chimique et déterminer son sens d'évolution.
- 5)** Déterminer l'état final du système : nombre de phases en présence, quantité de matière de solide(s), pressions partielles dans la phase gazeuse.
- 6)** Quelle masse maximale de galène m'_0 peut-on espérer convertir en oxyde de plomb dans ces conditions ? En excès de galène, observera-t-on la disparition totale du dioxygène gazeux ? Sinon, quelle sera sa pression partielle résiduelle ?

II) Dissolutions de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est une espèce chimique de formule semi-développée C_6H_5-COOH .

À l'état solide, il se présente sous forme d'une poudre blanche, de densité $d = 1,27$, de masse molaire $M = 122,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Sa solubilité dans l'eau pure est de $2,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction modélisant le mieux la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau pure est la suivante :

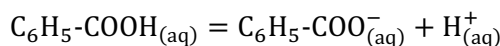


Dissolution dans l'eau pure

On souhaite dissoudre $m_0 = 0,50 \text{ g}$ d'acide benzoïque dans de l'eau pure, de manière à obtenir 100 mL de solution.

- 1) Montrer qu'il est impossible d'y parvenir. Si on essaie néanmoins, quelle sera la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'acide benzoïque dans la solution obtenue ? Comment qualifie-t-on une telle solution ?

En testant la solution ainsi obtenue avec une bandelette de papier-pH, on s'aperçoit que le pH est d'environ 3 (à une unité près). Ceci révèle l'acidité de l'acide benzoïque, c'est-à-dire sa capacité à libérer des ions $H_{(aq)}^+$, selon l'équation :



- 2) La réaction précédente a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,2}$. En déduire, par un calcul approché le plus simple possible, la concentration des ions $H_{(aq)}^+$, et donc la valeur du pH que l'on mesurerait pour la solution avec un pH-mètre (à $\pm 0,1$ près).

Rappel : le pH est défini par $\text{pH} = -\log a_{H_{(aq)}^+}$, où $a_{H_{(aq)}^+}$ est l'activité des ions $H_{(aq)}^+$.

Dissolution dans une solution de soude

La soude est une solution aqueuse limpide d'hydroxyde de sodium.

L'hydroxyde de sodium pur est un solide ionique de formule brute $Na(OH)$, de masse molaire $40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, disponible commercialement sous forme de pastilles blanches de densité $2,1$.

Les flacons possèdent le pictogramme de sécurité suivant :



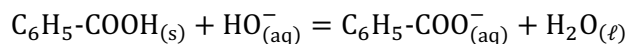
H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires

La dissolution des pastilles dans l'eau est extrêmement exothermique.

- 3) On souhaite réaliser une solution aqueuse de soude à 20% (teneur massique). Proposer un protocole opératoire permettant de préparer 100 g de solution.
- 4) Sachant que la solution obtenue a une densité de $1,22$, en déduire sa concentration C d'hydroxyde de sodium en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 5) La concentration précédente étant trop élevée, on souhaite procéder à une dilution, afin de préparer $V_0 = 200 \text{ mL}$ une solution de concentration $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Proposer un protocole détaillé pour réaliser cette opération de dilution. La solution obtenue est notée (S).

La dissolution de $m_0 = 0,50 \text{ g}$ d'acide benzoïque dans 100 mL d'eau pure n'ayant pu être réalisée, on souhaite réaliser cette dissolution dans 100 mL de la solution (S) de soude que l'on vient de préparer.

En présence des ions hydroxyde, l'équation de dissolution de l'acide benzoïque est :



La constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 1,4 \cdot 10^8$.

- 6) Montrer que la dissolution de $m_0 = 0,50 \text{ g}$ dans 100 mL de solution (S) est maintenant totale. Déterminer la concentration des ions HO^- dans la solution obtenue.

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 ? Décrire ce qui se passe successivement si on laisse 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.

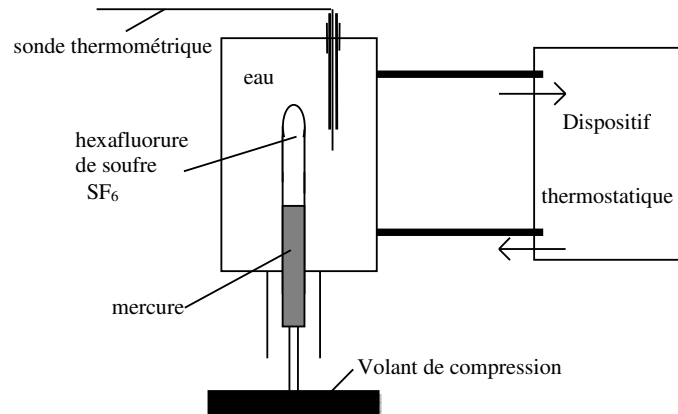
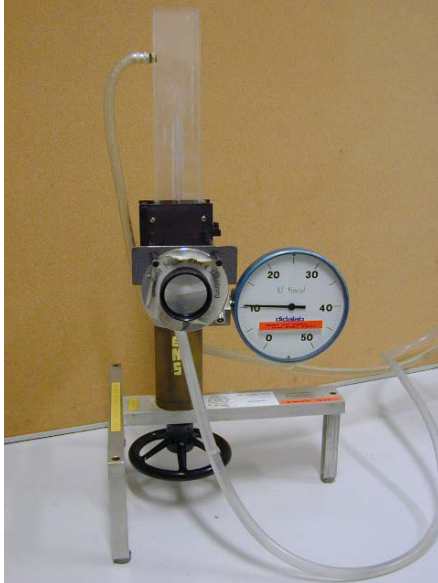
- 6) Proposer un mode opératoire détaillé pour réaliser les mesures nécessaires au tracé de cette courbe en utilisant la machine de Cailletet. Que se passe-t-il au-delà du point critique ?

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 inexplosible.

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).