

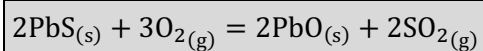
PCSI 2020/2021

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

I) Grillage de la galène

1) Les nombres stœchiométriques ajustés permettent de rendre compte de la **conservation de chaque élément chimique** ainsi que de la **conservation de la charge** dans une réaction chimique. Ici, la conservation des éléments Pb (plomb) et S (soufre) permettent de trouver directement : $\beta = 2$ et $\gamma = 2$. On en déduit alors : $\alpha = 3$, par conservation de l'élément O (oxygène).

L'équation de la réaction de grillage est donc :



2) Une transformation à pression constante est qualifiée d'**isobare**. Une transformation à température constante est qualifiée d'**isotherme**.

3) Disposant de la masse de galène apportée, et de la masse molaire de cette espèce chimique, on calcule la quantité de matière par :

$$n_{\text{PbS},0} = \frac{m_0}{M} = 0,418 \text{ mol}$$

En notant $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 973 \text{ K}$ la pression et température qui règnent dans l'enceinte, et en supposant le volume occupé par le solide négligeable, on peut déterminer la quantité de matière totale d'espèces moléculaires en phase gazeuse en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{air},0} = \frac{p^\circ V_0}{RT} = 12,37 \text{ mol}$$

L'air initial étant modélisé par un mélange de dioxygène et de diazote aux fractions molaires $x_{\text{O}_2,0} = \frac{n_{\text{O}_2,0}}{n_{\text{air},0}} = 0,20$ et $x_{\text{N}_2,0} = \frac{n_{\text{N}_2,0}}{n_{\text{air},0}} = 0,80$, on en déduit les quantités respective de ces deux espèces dans la phase gazeuse :

$$n_{\text{O}_2,0} = 0,20 \cdot n_{\text{air},0} = 2,47 \text{ mol} \text{ et } n_{\text{N}_2,0} = 0,80 \cdot n_{\text{air},0} = 9,89 \text{ mol}$$

En conclusion :

Le système contient initialement $n_{\text{PbS},0} = 0,418 \text{ mol}$ de galène solide et une phase gazeuse contenant $n_{\text{O}_2,0} = 2,47 \text{ mol}$ de dioxygène et $n_{\text{N}_2,0} = 9,89 \text{ mol}$ de diazote.

4) Le quotient réactionnel s'exprime par :

$$Q = \frac{a_{\text{PbO}_{(s)}}^2 a_{\text{SO}_{2(g)}}^2}{a_{\text{PbS}_{(s)}}^2 a_{\text{O}_{2(g)}}^3}$$

En remplaçant l'activité des corps condensés purs par 1 et celle des gaz parfaits par leur pression partielle divisée par la pression standard, on trouve :

$$Q = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p^\circ}{p_{\text{O}_2}^3}$$

À l'instant initial, le système ne contient pas de gaz SO_2 , donc $p_{\text{SO}_2} = 0$, donc $Q = 0$.

Ceci implique : $Q < K^\circ$. D'après la loi de Guldberg et Waage, la réaction **n'est donc pas à l'équilibre chimique** et doit évoluer dans le **sens direct**.

5) On réalise un tableau d'avancement entre l'état initial et l'état final, où l'avancement est noté ξ_f :

	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{PbO}_{(s)}$	$\text{SO}_{2(g)}$
état initial	0,418	2,47	0	0
état final	$0,418 - 2\xi'_f$	$2,47 - 3\xi'_f$	$2\xi'_f$	$2\xi'_f$

(quantités de matière en mol ; $\xi'_f = \frac{\xi_f}{\text{mol}}$)

Comme $K^\circ = 3 \cdot 10^{46} \gg 1$, on s'attend à une réaction quantitative (très avancée).

Par ailleurs, on constate que $\frac{0,418}{2} < \frac{2,47}{3}$: le **réactif limitant** est donc $\text{PbS}_{(s)}$ et l'avancement maximal est $\xi_{\text{max}} = 0,209$ mol.

Comme le réactif limitant est un corps condensé pur **et** qu'on s'attend à une réaction très avancée, on fait logiquement **l'hypothèse qu'il va se produire une rupture d'équilibre**, c'est-à-dire une disparition **totale** de $\text{PbS}_{(s)}$ avant que l'état d'équilibre chimique ne soit atteint.

Dans ce cas, l'avancement final vaut exactement $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,209$ mol.

On en déduit alors que, selon cette hypothèse le système final sera constitué de **deux phases** :

- le solide pur PbO , en quantité $2\xi_f = 0,418$ mol
- une phase gazeuse, constitué par le mélange du dioxygène restant, en quantité $n_{\text{O}_2,0} - 3\xi_f = 1,84$ mol, du dioxyde de soufre SO_2 , en quantité $2\xi_f = 0,418$ mol, et du diazote, toujours présent en quantité $n_{\text{N}_2,0} = 9,89$ mol.

Il reste à **vérifier l'hypothèse**, en calculant le quotient réactionnel Q dans cet état, pour vérifier qu'il est toujours inférieur à K° . Il faut pour cela calculer les pressions partielles des gaz.

Comme le volume final de la phase gazeuse n'est pas connu (les parois sont mobiles), mais que la pression finale est connue et égale à la pression initiale $p^\circ = 1$ bar (transformation isobare), on calcule de préférence les pressions partielles à partir de la relation : $p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \cdot p$.

quantité de matière totale de gaz : $n_{\text{tot}} = (1,84 + 0,418 + 9,89)$ mol = 12,15 mol

pression partielle de O_2 : $p_{\text{O}_2} = \left(\frac{1,84}{12,15}\right)p = 0,151$ bar

pression partielle de SO_2 : $p_{\text{SO}_2} = \left(\frac{0,418}{12,15}\right)p = 0,034$ bar

D'où le quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p^\circ}{p_{\text{O}_2}^3} = \frac{0,034^2}{0,151^3} = 0,34$$

On constate que lorsque la dernière trace de $\text{PbS}_{(s)}$ disparaît, on a bien toujours $Q < K^\circ$: **l'hypothèse de la rupture d'équilibre (réaction totale) est validée**.

Conclusion :

À l'état final, le système comporte deux phases :

- le solide pur PbO , en quantité 0,418 mol ;
- une phase gazeuse, mélange de O_2 , SO_2 et N_2 aux pressions partielles : $p_{\text{O}_2} = 0,151$ bar ; $p_{\text{SO}_2} = 0,034$ bar et $p_{\text{N}_2} = p^\circ - p_{\text{O}_2} - p_{\text{SO}_2} = 0,815$ bar.

6) La quantité maximale de $\text{PbS}_{(s)}$ que l'on peut convertir est limitée par la quantité de dioxygène initialement présente. Dans le cas où O_2 est limitant, l'avancement maximal est $\xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{O}_2,0}}{3}$ et, dans l'hypothèse où la réaction est quasi-totale, la quantité de $\text{PbS}_{(s)}$ convertie est alors sensiblement égale

$$\text{à } 2\xi_{\max} = \frac{2}{3}n_{\text{O}_2,0} = 1,65 \text{ mol.}$$

La masse de $\text{PbS}_{(s)}$ que l'on peut convertir au maximum avec cette quantité de dioxygène est de $m'_0 = \frac{2}{3}n_1 \times M = 394 \text{ g.}$

En excès de $\text{PbS}_{(s)}$, la réaction est **quasi-totale**. Un gaz dans un mélange ne peut en effet disparaître totalement. Il reste alors des traces de dioxygène et il s'est formé $2\xi_{\max} = \frac{2}{3}n_{\text{O}_2,0} = 1,65 \text{ mol}$ de $\text{PbO}_{(s)}$ et de $\text{SO}_{2(g)}$.

La phase gazeuse est alors constituée de 1,65 mol de SO_2 et des 9,89 mol de N_2 initiaux (et de traces négligeables de dioxygène). On peut alors calculer la pression partielle de $\text{SO}_{2(g)}$ par :

$$p_{\text{SO}_2} = \left(\frac{1,65}{1,65 + 9,89} \right) p = 0,143 \text{ bar}$$

Tous les constituants étant présents dans l'état final, **la loi de l'équilibre chimique est valide**, le quotient réactionnel est alors égal à la constante d'équilibre K° :

$$Q = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p^\circ}{p_{\text{O}_2}^3} = K^\circ$$

On en tire :

$$p_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{p_{\text{SO}_2}^2 p^\circ}{K^\circ}} = \sqrt[3]{\frac{0,143^2}{3 \cdot 10^{+46}}} \approx 9 \cdot 10^{-17} \text{ bar}$$

Cette pression partielle est bien, comme prévu, absolument négligeable devant celle des autres gaz, ce qui **valide l'hypothèse de la réaction quasi-totale**.

II) Dissolutions de l'acide benzoïque

Dissolution dans l'eau pure

1) Si on parvenait à dissoudre tout l'acide benzoïque dans le volume $V = 100 \text{ mL}$, la concentration massique de la solution obtenue serait de :

$$C_m = \frac{m_0}{V} = 5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette valeur est **supérieure à la solubilité massique**, qui n'est que de $s_m = 2,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$:

La dissolution de 0,50 g d'acide benzoïque dans 100 mL d'eau est donc impossible.

Si on essaie de réaliser la dissolution, on aboutira à un état d'équilibre chimique, avec un excès de solide non dissous, surmontée d'une solution **saturée**, où la concentration dissoute est alors égale à la solubilité (on divise la solubilité *massique* par la masse molaire pour obtenir la solubilité *molaire*) :

$$C_0 = \frac{s_m}{M} = 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) On réalise un tableau d'avancement pour la réaction $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}_{(aq)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$ (judicieusement en concentrations, car toutes les espèces sont les solutés et que la solution a un volume constant ; on note x_f l'avancement volumique final) :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}_{(aq)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}$	$\text{H}^+_{(aq)}$
état initial	0,024	0	0
état final	$0,024 - x'_f$	x'_f	x'_f

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

On remarque que la constante d'équilibre $K_a \ll 1$; et d'autre part l'indication du papier-pH nous dit que x'_f est de l'ordre de $10^{-3} \ll 0,024$ (car $x_f = [H^+]_f = 10^{-pH}$).

Ces deux arguments nous conduisent à **faire l'hypothèse que la réaction précédente sera très peu avancée à l'équilibre**. On prévoit donc : $[C_6H_5-COOH_{(aq)}]_f \approx 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit alors x'_f par application de la loi de l'équilibre chimique, l'activité des solutés étant remplacée par leur concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$K_a = \frac{x'^2}{0,024} \Rightarrow x'_f = \sqrt{K_a \times 0,024} = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

On trouve bien $x'_f \ll 0,024$, à 5% près. Ce qui signifie que, si on tolère une précision de 5% pour les concentrations, ce qui suffit pour avoir le pH à $\pm 0,1$ unité près, **l'hypothèse est validée**. On peut alors conclure :

À l'équilibre, les concentrations des solutés sont :

$$[C_6H_5-COOH_{(aq)}] = 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [C_6H_5-COO^-_{(aq)}] = [H^+_{(aq)}] = x_f = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le pH vaut : $pH = -\log x'_f = 2,9$.

Dissolution dans une solution de soude

3) On peut proposer le protocole suivant :

- Se munir de gants et de lunettes, étant donné le caractère très corrosif de l'hydroxyde de sodium.
- Peser 20 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans un verre de montre.
- Peser 80 g d'eau distillée (ou mesurer 80 mL dans une éprouvette graduée).
- Remplir un erlenmeyer avec environ les 3/4 de l'eau distillée, et le placer dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace.
- Ajouter les pastilles de soude très progressivement, tout en agitant, jusqu'à dissolution complète.
- Rincer le verre de montre avec le reste d'eau distillée, introduire le tout dans l'erlenmeyer et agiter.

*Attention : Pour préparer une solution avec un titre **massique** donné, la fiole jaugée n'est pas adaptée puisqu'on n'a aucune idée a priori du volume final. On rappelle que **les volumes ne sont pas additifs lorsqu'on mélange des corps purs**... On le voit bien ici : on a mélangé 80 mL d'eau avec des pastilles de soude, qui occupaient un volume de 9,5 mL (20g de soude de densité 2,1 représentent 9,5 cm³ de solide). Or le mélange occupe 82 mL (cf. question suivante), et non pas 89,5 mL !!!*

4) Quantité de matière d'hydroxyde de sodium apportée dans la solution précédente :

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{20 \text{ g}}{40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,50 \text{ mol}$$

Volume de la solution précédente, sachant que sa masse est de : $m_s = 100 \text{ g}$ et que sa masse volumique est $\rho_s = 1,22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} = 82 \text{ mL}$$

D'où la concentration en hydroxyde de sodium :

$$C = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_s} = 6,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

5) On veut réaliser une solution de concentration $C_0 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; elle doit donc contenir une quantité de matière $n = C_0 V_0$ de soude. Cette quantité est prélevée par un volume V_p de la solution précédente, tel que $n = C_0 V_0 = C V_p$, d'où :

$$V_p = \frac{C_0 V_0}{C} = 6,6 \text{ mL}$$

Protocole :

- Se munir de gants et de lunettes, étant donné le caractère corrosif de la soude.
- Remplir une fiole jaugée de 200 mL à moitié avec de l'eau distillée.

- Prélever $V_p = 6,6$ mL de la solution mère avec une pipette graduée, et les introduire doucement et tout en agitant dans la fiole jaugée.
- Ajouter de l'eau distillée dans la fiole, en agitant régulièrement.
- Faire la mise au trait et agiter une dernière fois.

6) Il s'agit de valider l'hypothèse d'une réaction totale (disparition du corps condensé pur $\text{CH}_3\text{-COOH}_{(s)}$, qui s'avère être le réactif limitant). Pour cela, on réalise le bilan de matière :

	$\text{CH}_3\text{-COOH}_{(s)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
état initial	$\frac{m_0}{M} = 0,0041$ mol	$C_0 \times (0,100 \text{ L}) = 0,0200$ mol	0	excès
état final	0	$(0,0200 - 0,0041 = 0,0159)$ mol	0,0041 mol	excès

(quantités de matière)

On calcule alors le quotient réactionnel dans cet état final.

Pour cela, on calcule les concentrations :

$$[\text{HO}^-_{(aq)}] = \frac{0,0159 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}] = \frac{0,0041 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,041 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En remplaçant l'activité des solutés par leur concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et celles du solide pur et du solvant par 1, on trouve :

$$Q = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(s)}} a_{\text{HO}^-_{(aq)}}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}]}{[\text{HO}^-_{(aq)}]} = 0,26$$

On constate bien que $Q < K^\circ$: **l'hypothèse de la rupture d'équilibre est donc bien validée**. Lorsque la dernière trace de solide disparaît, le quotient réactionnel n'a pas encore atteint la valeur de la constante d'équilibre :

La dissolution de l'acide benzoïque est bien rigoureusement totale.

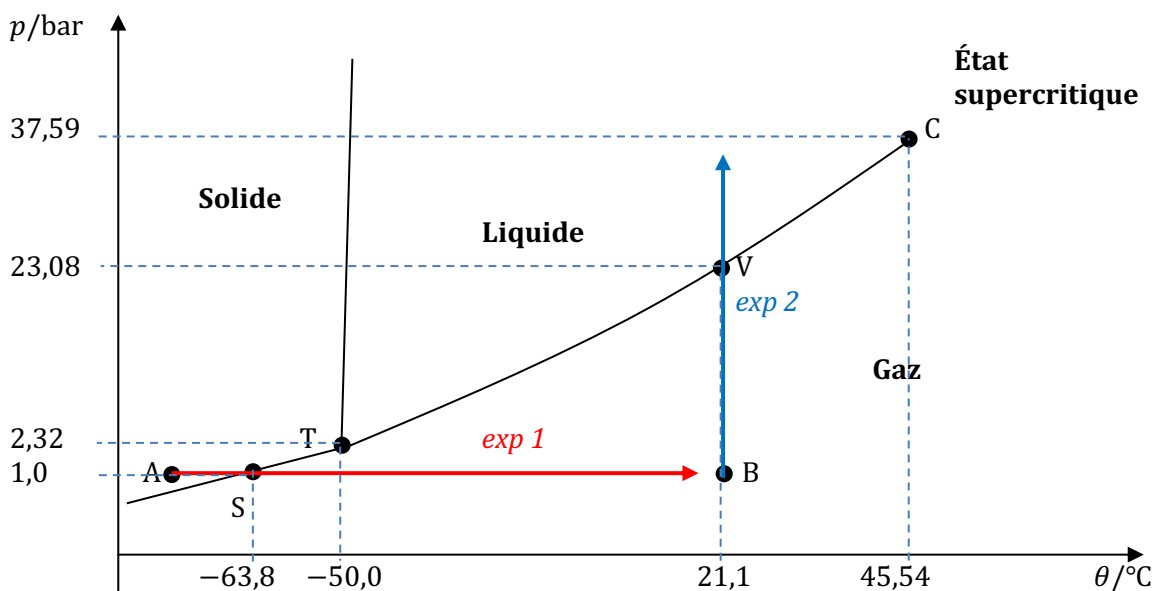
La concentration des ions HO^- a été calculée précédemment. On trouve :

$$[\text{HO}^-]_f = 0,159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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 ($\frac{\theta}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$) 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 ($-50,0^{\circ}\text{C}$; 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 ($-63,8^{\circ}\text{C}$; 1,0 bar) ;
- le point V ($21,1^{\circ}\text{C}$; 23,08 bar) correspondant à la pression de vapeur saturante à $21,1^{\circ}\text{C}$;
- le **point critique** C ($45,54^{\circ}\text{C}$; 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 SF_6 .

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 ($-63,8^{\circ}\text{C}$) : 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 $-63,8^{\circ}\text{C}$: point S. Cette sublimation se produit jusqu'à la **disparition totale du solide**.
- lorsque la coupelle est vide, SF_6 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, inexplosible, 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 : SF_6 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 à chaque fois légèrement la température, afin de relever un grand nombre de points (θ_i, p_{Vi}) ;
- lorsqu'on dépasse la température critique θ_C , on observe une opalescence, avec disparition de la frontière liquide/gaz dans le tube. Le fluide devient supercritique. Il est impossible de retrouver deux phases, quelle que soit la position du volant.

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 : $V_{tube} = S \times \ell \approx 10$ cm³. Si on admet qu'il est rempli à moitié, on dispose d'environ $V_{SF_6} \approx 5$ cm³ d'hexafluorure de soufre.

On voit sur la photo que le manomètre indique environ $p \approx 10$ bar. Si on suppose qu'on est à la température ambiante $T \approx 293$ K, on se situe donc au-dessous du point V sur le diagramme de phases.... SF₆ est donc gazeux et on peut estimer la quantité de matière présente dans l'enceinte en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{pV_{SF_6}}{RT}$$

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

$$m = \frac{pV_{SF_6}}{RT} M$$

Après application numérique, on conclut :

On peut estimer la masse de SF₆ dans l'enceinte à environ $m \approx 0,3$ g.

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 !