

Année scolaire  
2021/2022

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.

Ce devoir est constitué de trois exercices indépendants.

Le troisième problème nécessite l'utilisation de la feuille de papier millimétré jointe en fin d'énoncé. On n'oubliera pas de joindre cette feuille à la copie et d'y inscrire son nom.

## I) Entre le minerai d'uranium et la centrale nucléaire

L'uranium extrait des mines, concentré sous forme de « yellow cake », n'est pas utilisable en l'état dans les réacteurs nucléaires de production d'électricité. Pour être utilisé comme combustible, il doit être transformé.

Les opérations de conversion consistent à transformer les concentrés miniers en hexafluorure d'uranium ( $\text{UF}_6$ ) tout en lui donnant la pureté indispensable à la fabrication du combustible nucléaire.

La conversion s'effectue par un procédé de transformation chimique en deux étapes :

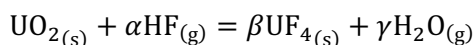
- Dans un premier temps, l'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium ( $\text{UF}_4$ ).

Le concentré minier est dissous par de l'acide, puis purifié. Après précipitation-calcination, on obtient de la poudre de dioxyde ou de trioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$  ou  $\text{UO}_3$ ) qui est ensuite hydrofluorée à l'aide d'acide fluorhydrique HF. Il se transforme ainsi en une substance de couleur verte à l'aspect granuleux, appelée tétrafluorure d'uranium ( $\text{UF}_4$ ).

Ces opérations sont réalisées dans l'usine Orano-Malvési à Narbonne.

- Le tétrafluorure d'uranium est ensuite envoyé sur le site nucléaire du Tricastin dans la Drôme, pour y être converti en hexafluorure d'uranium, puis enrichi.

On s'intéresse à la conversion de  $\text{UO}_2$  en  $\text{UF}_4$ , modélisée par une réaction dont l'équation est :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut :  $K^\circ = 900$  à  $T = 1000$  K.

Les gaz seront considérés comme parfaits.

- 1) Déterminer la valeur des nombres stœchiométriques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .
- 2) On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à  $p = 1,00$  bar, 1,00 mol de  $\text{HF}_{(g)}$  et 1,00 mol de  $\text{UO}_{2(s)}$ . Déterminer si un tel système est à l'équilibre et, sinon, quel est son sens d'évolution prévisible.
- 3) Décrire l'état final du système, si on attend suffisamment longtemps : quantité de matière de chacune des espèces chimiques présentes, pressions partielles dans la phase gazeuse.
- 4) Reprendre les questions 2 et 3 dans le cas où on mélangerait initialement 1,00 mol de  $\text{HF}_{(g)}$  avec 0,10 mol de  $\text{UO}_{2(s)}$  dans les mêmes conditions de température et pression.

## II) Le phénol en solution aqueuse

Le phénol est un composé organique moléculaire de formule  $C_6H_5OH$ , se présentant sous la forme d'un solide cristallin incolore.

Quelques données sur le phénol :

Masse molaire :  $M = 94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solubilité massique dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $s_m = 98 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Pictogrammes de sécurité :



Phrases H :

**H301** : Toxique en cas d'ingestion

**H311** : Toxique par contact cutané

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

**H331** : Toxique par inhalation

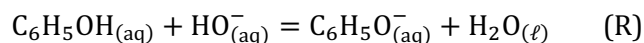
**H341** : Susceptible d'induire des anomalies génétiques

**H373** : Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

- 1) Les phrases H sont utiles pour préciser la nature du danger signalé par chaque pictogramme. Attribuer chacune des phrases H mentionnées pour le phénol au pictogramme de sécurité qui lui correspond.
- 2) Quelle est la concentration en quantité de matière maximale que l'on peut obtenir en dissolvant du phénol dans de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  ?
- 3) Écrire l'équation de cette réaction de dissolution et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre  $K^{\circ}_1$ .
- 4) On souhaite préparer 100 mL d'une solution aqueuse (S1) de phénol de concentration  $C_1 = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Rédiger un protocole **détaillé** pour réaliser cette solution (matériel à utiliser, quantités à prélever, règles de sécurité à respecter...).

On mélange un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution (S1) avec un volume  $V_2 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution (S2) de soude (hydroxyde de sodium,  $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,0800 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Il se produit une transformation chimique, modélisable par la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut  $K^{\circ} = 1,0 \cdot 10^{+4}$ .

- 5) Déterminer la composition de la solution lorsque l'état final est atteint, c'est-à-dire la concentration finale de chacun des solutés apparaissant dans l'équation (R).

On souhaite maintenant réaliser la même solution finale, mais en procédant différemment. On dispose pour cela :

- de la solution (S2) de soude utilisée précédemment ;
- de phénolate de sodium, solide de formule  $C_6H_5ONa$ , de masse molaire  $M = 116,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , qui est un solide ionique (constitué des ions  $C_6H_5O^-$  et  $\text{Na}^+$ ) ;
- d'eau distillée.

- 6) Proposer une méthode conduisant à préparer une solution strictement identique à celle décrite à la question 5).

### III) Détermination de la teneur en ion salicylate dans une crème contre l'acné

L'ion salicylate (abrégé  $\text{Sal}^-$ ) et l'acide salicylique (abrégé  $\text{SalH}$ ) sont des espèces chimiques que l'on retrouve dans les médicaments utilisés pour traiter l'acné en raison de leurs effets purifiants et exfoliants.

Dans l'expérience qui suit, menée par des étudiants de deux universités américaines (J.T Mitchell-Koch *et al.*, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1658), on souhaite déterminer la quantité d'ion salicylate dans une crème commerciale contre l'acné. La teneur en masse en ion salicylate indiquée sur le flacon commercial est de 1%, sans autre indication de précision.

On donne la masse molaire de l'ion salicylate :  $M(\text{Sal}^-) = 137,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

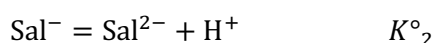
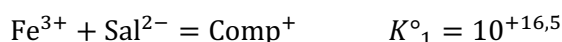
#### Complexation des ions salicylate avec les ions ferriques

L'ion salicylate absorbe dans le domaine des ultraviolets et ne peut donc pas être détecté par un spectrophotomètre fonctionnant dans le visible. Lorsqu'il est mis à réagir avec des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , il se forme un complexe fer-salicylate de couleur pourpre, que l'on notera  $\text{Comp}^+$ . L'équation de cette réaction, dont toutes les espèces sont des solutés, est :



On note  $K^\circ$  la constante d'équilibre de la réaction (R).

Dans la littérature, on trouve les valeurs des constantes d'équilibre des réactions suivantes :



1) Déterminer comment on peut calculer la valeur de la constante  $K^\circ$  à partir de celles des constantes  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$ .

On trouve :  $K^\circ = 10^{+2,9}$  ; en déduire la valeur de  $K^\circ_2$ , constante également appelée « constante d'acidité du couple  $\text{Sal}^-/\text{Sal}^{2-}$  »

On réalise le protocole suivant :

Dans des tubes à essais, numérotés de 1 à 5, on mélange :

- un volume  $V_1 = 0,100 \text{ mL}$ , apporté avec une seringue, d'une solution de salicylate de sodium NaSal, de concentration  $C_1$ , variable selon le tube ;

- un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de concentration  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et contenant un tampon de  $\text{pH} = 3,0$ .

On rappelle qu'une solution tampon est une solution contenant un couple acido-basique permettant de réguler le pH. On admettra ainsi que la concentration en ions  $\text{H}^+$  est en permanence maintenue constante et égale à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans toutes les solutions de ce problème.

2) Dans le tube à essais n°1, la concentration  $C_1$  vaut  $C_{1,1} = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En déduire la concentration apportée des solutés suivants après le mélange des deux solutions (et avant que la réaction (R) n'ait lieu) :  $\text{Sal}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{NO}_3^-$ .

3) Recopier et compléter le tableau d'avancement volumique suivant pour la réaction (R) dans le tube n°1, en notant  $x$  l'avancement volumique dans l'état final.

	$[\text{Sal}^-]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Comp}^+]$
Concentrations apportées			
Concentrations à l'état final			$x$

4) Démontrer que l'état final est nécessairement un état d'équilibre.

- 5) Sans faire aucune hypothèse simplificatrice, établir l'équation à résoudre pour trouver la valeur de  $x$  dans l'état final (on ne demande pas de résoudre l'équation).

Bien que l'équation précédente soit soluble analytiquement, il est judicieux de la simplifier en se basant sur les hypothèses suivantes :

- la concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  est quasiment la même dans l'état final que dans l'état initial ;
- la concentration en ions salicylate  $\text{Sal}^-$  est négligeable dans l'état final par rapport à sa valeur dans l'état initial (on notera  $\epsilon$  cette concentration résiduelle).

- 6) Expliquer brièvement quelles sont les raisons qui conduisent à formuler chacune de ces hypothèses.
- 7) Dans le cadre de ces hypothèses, déterminer par un calcul simple la valeur de  $x$ , puis vérifier la validité des hypothèses.

### Détermination du coefficient $k$ de la loi de Beer-Lambert pour le complexe $\text{Comp}^+$

Après réalisation des solutions dans chacun des tubes à essais et réglage approprié du « blanc » sur un spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de la solution de chaque tube (à la longueur d'onde  $\lambda = 535 \text{ nm}$ ).

De la même façon qu'on l'a fait dans la question précédente, on calcule la concentration en complexe  $\text{Comp}^+$  dans chacun des tubes.

Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Numéro du tube $i$	1	2	3	4	5
Concentration $C_{1,i}$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10	25	40	60	75
Concentration du complexe à l'équilibre de la réaction (R) $[\text{Comp}^+]_i$ ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,0	2,5	4,0	6,0	7,5
Absorbance affichée $A_i$	0,128	0,322	0,524	0,783	0,954

Dans les conditions de cette expérience, le complexe  $\text{Comp}^+$  est la seule espèce qui absorbe la lumière.

On rappelle que la loi de Beer-Lambert stipule que, lorsqu'un soluté absorbe la lumière à une longueur d'onde donnée et que sa concentration n'est pas trop élevée, l'absorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration du soluté. Cette relation s'écrit ici :

$$A = k \cdot [\text{Comp}^+]$$

... où  $k$  est une constante que l'on va déterminer grâce aux résultats de cette expérience.

On rappelle que l'absorbance est une grandeur sans unité.

- 8) Sur le manuel du spectrophotomètre, il est indiqué : « Précision de l'absorbance (intervalle garanti) :  $\pm 3\%$  de la valeur affichée si  $A \in [0,2; 1,0]$  et  $\pm 5\%$  de la valeur affichée si  $A \in [0,1; 0,2]$  ». En déduire, pour chacune des solutions, la valeur de l'incertitude-type  $u(A_i)$  à associer à chaque valeur affichée  $A_i$ .
- 9) Sur le papier millimétré fourni, placer les points expérimentaux ( $[\text{Comp}^+]_i; A_i$ ), ainsi que les barres d'erreur pour l'absorbance (on négligera l'incertitude sur la concentration).  
On choisira une échelle adaptée permettant d'utiliser au mieux la surface de la feuille de papier millimétré tout en assurant une bonne lisibilité des valeurs.

On entre les données dans le logiciel Libre\_Office\_Calc, dont voici un extrait :

	A	B
1	concentration	absorbance
2	mol/L	
3	1,00E-04	0,128
4	2,50E-04	0,322
5	4,00E-04	0,524
6	6,00E-04	0,783
7	7,50E-04	0,954
8		
9	O.O.	0,004384615
10	pente	1280,512821

La cellule B9 contient la formule : « = ORDONNEE.ORIGINE(B3:B7;A3:A7) »

La cellule B10 contient la formule : « = PENTE(B3:B7;A3:A7) »

- 10) Tracer soigneusement la droite de régression linéaire associée aux points expérimentaux.
- 11) À partir de ces résultats, montrer que l'on peut bien considérer que la loi de Beer-Lambert est applicable dans le domaine de concentrations dans lequel on travaille dans cette expérience.
- 12) La loi de Beer-Lambert étant supposée valide, déterminer la valeur de la constante  $k_i$  que l'on peut déduire de chacune des 5 mesures réalisées, puis conclure quant à la valeur de  $k$  à retenir de cette étude, assortie de son incertitude-type  $u(k)$ .

#### Analyse de la crème contre l'acné

Dans un sixième tube à essais, on introduit un volume  $V_{\text{crème}} = 0,10$  mL d'une crème contre l'acné, à laquelle on ajoute 10,0 mL de la solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de concentration  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tamponnée à  $\text{pH} = 3,0$ .

Après agitation pour réaliser la réaction (R), que l'on supposera toujours quasi-totale, on mesure l'absorbance de la solution obtenue. L'affichage du spectrophotomètre indique :  $A_6 = 0,830$ .

- 13) Déterminer la concentration  $[\text{Comp}^+]_6$  dans la solution du tube. Estimer l'incertitude  $u([\text{Comp}^+]_6)$  à partir de  $u(k)$  et  $u(A_6)$ .
- 14) Sachant que la crème contre l'acné a une masse volumique  $\rho = 860 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , en déduire la fraction massique  $w$  en ion salicylate qu'elle contient. Évaluer l'incertitude  $u(w)$  de cette détermination. Commenter l'indication « teneur massique 1% en ion salicylate » inscrite sur le tube de crème.

