

Année scolaire
2023/2024

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 deux parties indépendantes.

Quelques données :

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

Rappel sur les « incertitudes composées » :

Si on calcule une grandeur x en fonction de grandeurs mesurées (a, b), l'incertitude-type $u(x)$ dépend de $u(a)$ et de $u(b)$.

➤ Pour $x = a + b$ ou $x = a - b$: $u(x) = \sqrt{u(a)^2 + u(b)^2}$.

➤ Pour $x = ab$ ou $x = \frac{a}{b}$: $\frac{u(x)}{x_{mes}} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a_{mes}}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b_{mes}}\right)^2} \Leftrightarrow u_r(x) = \sqrt{u_r(a)^2 + u_r(b)^2}$.

I) Pluie dorée

Pour réaliser une fameuse expérience dite de la « pluie dorée », on propose le protocole suivant :

- Réaliser $V_1 = 200 \text{ mL}$ d'une solution (S1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Réaliser $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution (S2) de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentration $C_2 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Dans un erlenmeyer de 500 mL, mélanger les deux solutions précédentes. On obtient une solution de volume approximativement $V = V_1 + V_2 = 300 \text{ mL}$. Agiter longuement. On observe l'apparition d'un **précipité jaune d'iodure de plomb PbI_2** .
- Porter le mélange à ébullition sur une plaque chauffante. Le précipité disparaît totalement ; la solution est alors limpide.
- Faire refroidir l'erlenmeyer en le plongeant dans un cristalliseur d'eau à température ambiante : on observe alors l'apparition d'une pluie dorée (voir photo ci-contre).



On rappelle la formule de deux anions courants : l'ion **iodure** I^- et l'ion **nitrate** NO_3^- .

- 1) Déterminer la nature des espèces ioniques présentes dans les solutions (S1) et (S2) ainsi que la valeur de leurs concentrations dans leurs solutions respectives.
- 2) Après avoir consulté la fiche d'informations sur le nitrate de plomb ci-dessous, proposer un protocole détaillé pour préparer la solution (S2).
- 3) Sachant que la verrerie utilisée pour préparer la solution précédente possède une tolérance de $\pm 0,15$ mL et que la balance a une erreur maximale tolérée de $\pm 0,01$ g, évaluer l'incertitude-type $u(C_2)$ de la solution (S2) ainsi préparée. Indiquer également l'incertitude-type *relative* (en %).

Nitrate de plomb

Molar Mass	331.2 g/mol
Informations physico-chimiques	
Densité	4.49 g/cm ³ (20 °C)
Point de fusion	458 - 459 °C
Valeur de pH	3 - 4 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Densité	1850 kg/m ³
Solubilité	486 g/l

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	<p>H360Df: Peut nuire au fœtus. Susceptible de nuire à la fertilité.</p> <p>H302 + H332: Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation.</p> <p>H318: Provoque de graves lésions des yeux.</p> <p>H372: Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.</p> <p>H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>

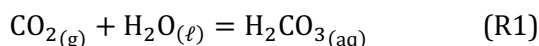
- 4) Écrire l'équation de la réaction de précipitation (RP) qui se produit lorsqu'on mélange les solutions (S1) et (S2), en choisissant un nombre stœchiométrique +1 pour l'iodure de plomb. La constante d'équilibre associée à cette réaction (RP) a pour valeur $K^\circ = 1,2 \cdot 10^{+8}$ à 25°C.
- 5) Après une agitation suffisamment longue de la solution précédente à température ambiante, la quantité de précipité n'évolue plus. A-t-on atteint un état d'équilibre pour la réaction (RP) ou bien y a-t-il eu une rupture d'équilibre ? Déterminer la quantité de matière de précipité formée dans l'état final, ainsi que la concentration de tous les ions dans la solution surnageante.

- 6) Comment la constante d'équilibre K° évolue-t-elle lorsque la température augmente ? Quelle est la valeur de K° à la température précise T_0 où la solution devient limpide lors du chauffage ? La réaction (RP) est-elle exothermique ou endothermique ?
- 7) Expliquer le phénomène de la pluie dorée. Pourquoi, selon vous, cette pluie apparaît-elle à une température inférieure à T_0 ?
- 8) On introduit $n_0 = 0,0100$ mol d'iodure de plomb solide dans une fiole jaugée de 500 mL, on complète progressivement au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant longuement entre chaque ajout. La température est de 25°C. Décrire l'état final attendu : solution limpide ou saturée, concentrations des ions dans la solution, quantité de solide restant éventuellement.

II) Stockage océanique du dioxyde de carbone

Les océans constituent des réservoirs naturels du dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique. Nous étudions dans cette partie la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau, ainsi que les conséquences du réchauffement climatique et de l'acidification des océans sur cette solubilité.

On modélise la dissolution du dioxyde de carbone gazeux par la réaction (R1) d'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ_1 = 10^{-1,6}$ à 298 K.

Le soluté $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ est une espèce moléculaire appelé « acide carbonique ». On admettra dans un premier temps que la solution aqueuse utilisée est assez acide pour qu'on puisse négliger l'acidité de cette espèce (autrement dit, seule la réaction (R1) est à prendre en compte dans les questions 1 à 5).

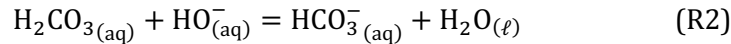
Protocole : On verse $V_e = 100$ mL d'eau dans un récipient de volume $V = 1,00$ L, contenant de l'air. Le récipient est alors fermé hermétiquement. La pression qui y règne vaut alors $p = 1,03$ bar et la température, constante, vaut $T = 298$ K. On agite ensuite longuement le récipient jusqu'à ce que la composition de la solution aqueuse n'évolue plus.

On indique que la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre (donc dans l'air introduit dans notre récipient) est actuellement de $p_{\text{CO}_2} = 36,5$ Pa.

- 1) Déterminer la quantité de matière n_0 de dioxyde de carbone que contient l'air contenu initialement dans le récipient.
- 2) Sachant que la solution ne contient initialement pas du tout d'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$, montrer que du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$ va nécessairement se dissoudre.
- 3) Déterminer l'état final du système : pression partielle de $\text{CO}_{2(g)}$ dans la phase gazeuse et concentration de $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ dans la solution obtenue.
- 4) Vous paraît-il pertinent de considérer que la pression dans l'enceinte varie de manière négligeable pendant la transformation, et qu'on a donc toujours $p = 1,03$ bar dans l'état final ?
- 5) Si on admet que la réaction (R1) est à l'équilibre entre le dioxyde de carbone atmosphérique et l'eau des océans sur Terre, déterminer la valeur de la concentration de $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ dans les océans. Sachant que la réaction (R1) est exothermique, comment cet équilibre est-il déplacé si la température augmente ? En déduire si le réchauffement climatique a pour conséquence d'augmenter ou de diminuer le stockage océanique du dioxyde de carbone.

En réalité, la modélisation précédente est trop simpliste. L'une des raisons est que le pH de l'océan étant compris entre 8,1 et 8,3, il n'est pas possible de négliger l'acidité de l'espèce $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$.

En effet, en milieu légèrement basique, l'acide carbonique se transforme selon la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ_2 = 10^{+7,6}$ à 298 K.

On reprend le même **protocole** que précédemment, mais la solution aqueuse introduite dans le récipient est cette fois une solution tampon à pH = 8,3.

- 6) On rappelle que la concentration en ions H_3O^+ se déduit du pH par la formule : $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} = 10^{-\text{pH}}$. De plus, on rappelle que, dans l'eau, la réaction dite « autoprotolyse de l'eau », d'équation $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et de constante d'équilibre $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 298 K, est toujours à l'équilibre. En déduire la concentration des ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution tampon de pH = 8,3.
- 7) Lorsqu'on agite cette solution tampon avec l'air, il se produit la réaction (R1), suivie de la réaction (R2). Les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ étant en concentration constante à cause du tampon, la concentration finale de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ est négligeable devant celle de $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$. En déduire que l'ensemble du phénomène peut être modélisée par une réaction unique d'équation (R), dont on déterminera la valeur de la constante d'équilibre K° .
- 8) En raisonnant uniquement sur la réaction (R) et sachant que la concentration en $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ est constante pendant l'évolution en raison du tampon, déterminer, dans l'état final du système, la pression partielle de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans la phase gazeuse et la concentration de $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ dans la solution.
- 9) L'une des conséquences de l'augmentation du taux de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans l'atmosphère terrestre, ainsi que d'autres pollutions, est l'acidification des océans. Cette acidification peut-elle avoir des conséquences sur le stockage océanique du dioxyde de carbone ?