

PC* 2022/ 2023

Bellevue

DS de chimie 1 – 16 Septembre

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée .

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . *

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Exercice 1 : En phase gazeuse, le fluorure d'hydrogène HF existe en partie sous forme d'assemblage supramoléculaire, noté $(\text{HF})_n$. L'étude porte sur l'évolution d'un système dans un récipient fermé ne renfermant initialement que l'assemblage $(\text{HF})_n$.

La dissociation de cet assemblage est modélisée par la réaction d'équation $(\text{HF})_n = n \text{ HF}$

La mesure, à une température de 298 K et à la pression $P = 1$ bar, de la densité du mélange réactionnel gazeux conduit aux résultats suivants

— valeur initiale de la densité : $d_i = 4,14$;

— valeur finale de la densité : $d_f = 2,07$.

Q1. Évaluer la masse molaire de l'air. Établir la relation entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la masse molaire de l'air dans le cadre du modèle des gaz parfaits.

On note α_1 le taux de dissociation de l'assemblage $(\text{HF})_n$ à l'équilibre .

Q2. Déterminer la valeur de α_1 et en déduire celle de la constante d'équilibre K° de la réaction de dissociation dans les conditions décrites ci-dessus .

Q3. On réitère l'expérience à une pression $P = 0,5$ bar , la température étant maintenue égale à 298K et les conditions initiales restent inchangées . On note α_2 le nouveau taux de dissociation à l'équilibre .

Déterminer l'équation vérifiée par α_2 . La résolution numérique conduit à $\alpha_2 = 0,55$, ce résultat est-il cohérent avec la valeur de α_1 trouvée ci dessus ?

Données

▪Masses molaires atomiques (g mol^{-1}) H : 1 O : 16 N : 14 F : 19

▪L'air est constitué à 80% de N_2 et à 20% de O_2

Exercice 2 :

On donne ci-dessous le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau -aniline , la pression est fixée à $P = 1,01$ bar. L'aniline est un composé azoté de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Q4. Décrire les systèmes présents dans le domaine 4 . Le point particulier situé à une extrémité de ce domaine a pour abscisse $x_{\text{aniline}} = 0,61$. Convertir cette fraction molaire en fraction massique en aniline .

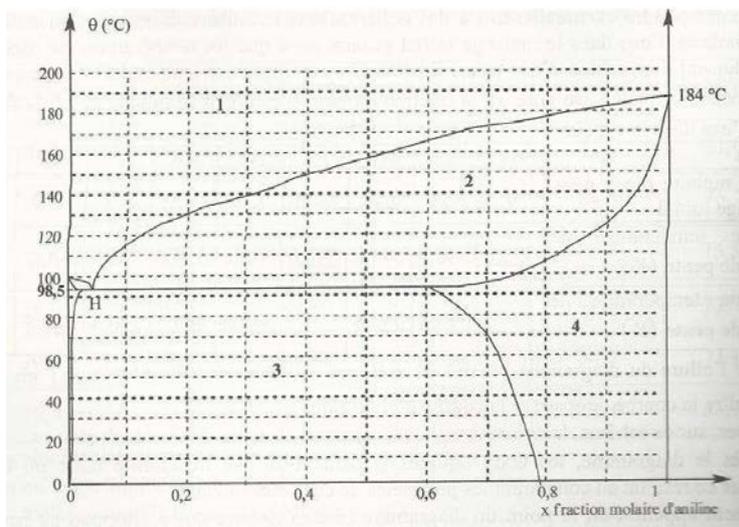
Q5. Déterminer la quantité maximale d'eau m_1 que l'on peut dissoudre dans 500mL d'aniline à 40°C .

Q6. On vaporise totalement sous $P= 1,01$ bar un mélange de 20,0 mL d'eau et 100,0 mL d'aniline . Puis on procède à un refroidissement isobare de ce mélange jusqu'à 120°C

- 6a.** Indiquer la température minimale à laquelle doit être porté le mélange pour que la vaporisation soit totale .
- 6b.** Déterminer à 120°C la masse d'aniline m_2 se trouvant en phase liquide .
- 6c.** Décrire les phénomènes observés si le refroidissement isobare est poursuivi jusqu'à $98,5^{\circ}\text{C}$.

Données :

- Formule chimique de l'aniline : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- Masses molaires aniline : 93 g mol^{-1} eau : 18 g mol^{-1}
- Masses volumiques à 25°C : eau : $1,00\text{ g cm}^{-3}$ aniline : $1,02\text{ g cm}^{-3}$



Exercice 3 : Recyclage de l'argent au laboratoire

Les laboratoires de lycées utilisent des quantités importantes de sels d'argent (par exemple dans le dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr) qui peuvent être collectés dans des bidons récupérateurs. L'argent peut être recyclé selon une méthode que nous étudions ici .

Préliminaires :

Q7. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ et du chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ en solution aqueuse .

Expliquer pourquoi la simple comparaison des valeurs numériques des produits de solubilité du chlorure d'argent et du chromate d'argent ne permet pas de comparer la solubilité des deux sels d'argent .

Q8. Le pH peut-il avoir une influence sur la solubilité des deux sels : AgCl et Ag_2CrO_4 ? Exprimer éventuellement la solubilité en fonction du pH .

Dans la mise en œuvre du protocole expérimental du dosage des ions chlorure (cf ci-dessous) , il est précisé que le pH de la solution doit être voisin de 7. Commenter .

Q9. On considère dans cette question une solution aqueuse saturée simultanément en AgCl et en Ag_2CrO_4 . On note s_1 et s_2 les solubilités respectives de AgCl et Ag_2CrO_4 dans ces conditions . Etablir l'équation vérifiée par s_1 .

Dosage des ions chlorure selon la méthode de Mohr**Le protocole suivi est le suivant:**

À $V_0 = 100$ mL d'une solution (S) de chlorure de sodium à environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 1 mL d'une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4 , indicateur de fin de réaction) à $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Puis on verse la solution titrante de nitrate d'argent à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à apparition d'une coloration rouge orange.

Q10. Tracer le diagramme des domaines de prédominance/ existence des espèces en fonction de $\text{pAg} = -\log([\text{Ag}^+])$. Indiquer quel est le précipité qui apparait en premier.

Déterminer le volume minimal de solution de nitrate d'argent à verser pour voir le premier précipité.

Q11. On constate que l'apparition de la couleur rouge orange se produit lorsque le volume versé est égal à 9,0 mL. Calculer la concentration de la solution (S) en ions chlorure.

Q12. Calculer la concentration en ions chlorure restant en solution lorsque le chromate d'argent commence juste à précipiter (on ne tiendra pas compte de la dilution). En déduire la précision théorique du dosage.

Précipitation des sels d'argent

Le bidon récupérateur contient du nitrate d'argent, du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$, ainsi que du chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$. Ces sels précipités sont filtrés sur Büchner puis séchés : on supposera dans un premier temps que l'on dispose d'un solide constitué de AgCl et de Ag_2CrO_4 .

La première opération consiste à utiliser une solution de sulfure de sodium pour transformer ces sels en sulfure d'argent précipité $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ que l'on récupérera par filtration.

Pour cela, on utilise une solution (S) de sulfure de sodium Na_2S .

Q13. Calculer le pH d'une solution de sulfure de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer le matériel nécessaire permettant de mesurer ce pH.

Q14. On introduit le solide que l'on supposera être formé de 8,00 g de chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$ et de 2,00 g de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ dans la solution (S) de sulfure de sodium.

14a. Ecrire les équations des réactions attendues lors de l'introduction du solide dans la solution. Ces réactions sont-elles quantitatives ?

14b. Quel volume minimum de (S) faut-il utiliser pour transformer tout le chlorure d'argent et tout le chromate d'argent en sulfure d'argent ?

Obtention de l'argent métallique

Le sulfure d'argent préparé précédemment est introduit dans un four en présence de dioxygène. Il se produit la réaction (2) : $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2(g) = 2 \text{Ag} + \text{SO}_2(g)$

Q15. On désire récupérer l'argent contenu dans 9,607 g de sulfure d'argent. Cette masse est introduite dans un four à 1060°C avec une quantité suffisante d'air, la pression totale étant fixée à 1,00 bar.

15a. Indiquer la nature de la réaction (2).

15b. Déterminer la masse maximale d'argent que l'on peut espérer récupérer dans ces conditions et le volume d'air minimal nécessaire en supposant que la réaction est quantitative.

15c. Il est conseillé d'aérer convenablement le four : pourquoi ?

15d. Comment pourrait-on piéger le dioxyde de soufre dégagé ?

Voir données page suivante

Données :

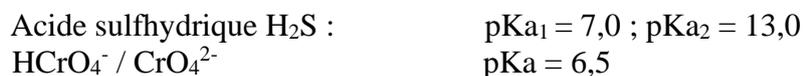
■ masses molaires (g.mol⁻¹)

Elément	H	O	S	Cl	K	Cr	Ag
Masse molaire	1,0	16,0	32,1	35,5	39,1	52,0	107,9

■ Produits de solubilité à 298 K



■ Constantes d'acidité



■ L'air est constitué à 80% de N₂ et à 20% de O₂

Exercice 4 : Etude d'une distillation

Q16. Comment montrer expérimentalement la différence entre distillation simple et distillation fractionnée ?

Etude d'un diagramme binaire

Soit un mélange binaire de deux constituants A et B, totalement miscibles à l'état liquide. On pose :

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide ;

y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur ;

P_i^* : pression de vapeur saturante de constituant i (à T donnée) ;

T_i^* : température d'ébullition du constituant i (à P donnée) ;

Le diagramme binaire isobare ($P = 1,0$ bar) est fourni en annexe I.

Q17. Nommer les courbes $T = f(x_A)$ et $T = f(y_A)$, donner la signification des différents domaines.

Q18. Quel est le composé le plus volatil ? En déduire une comparaison des pressions de vapeur saturante de A et B à une température T donnée.

Q19. On considère que le mélange liquide est idéal. On montre qu'alors, à une température T pour laquelle une phase liquide peut être en équilibre avec une phase vapeur, la pression partielle de chacun des constituants vérifie la relation

$$P_i = x_i P_i^* ,$$

19a. Exprimer la pression totale de la phase vapeur d'une part en fonction de x_A et d'autre part en fonction de y_A , fraction molaire du constituant A en phase vapeur.

19b. En déduire l'allure du diagramme isotherme liquide-vapeur du mélange et indique la composition du système dans les différents domaines de ce diagramme.

On réalise au laboratoire la distillation d'un mélange de A et B de composition initiale $x_A = 0,8$:

Q20. On suppose que la colonne a un pouvoir séparateur suffisant : que récupère-t-on dans le distillat ?

Q21. Comment évolue la température en tête de colonne ?

Q22. Sachant que, à partir d'un mélange initial $x_A = 0,8$, on récupère un distillat de composition $y_A = 0,10$, déterminer à partir du diagramme fourni en annexe I (à rendre avec la copie) le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

Application au mélange méthanol-butanone

On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé **1**) et de **butanone** (composé **2**). A l'échelle industrielle, l'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes **II** et **III**.

Q23. Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?

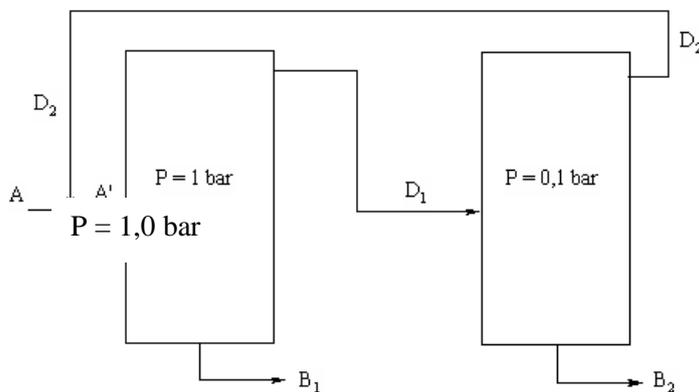
Q24. Indiquer le nom et une propriété physique spécifique du mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes.

Q25. Un essai de distillation fractionnée à l'échelle du laboratoire a été réalisé sur 100 g d'un mélange équimolaire de butanone et de méthanol. On admet que la colonne à distiller utilisée a un pouvoir séparateur optimal. Déterminer la masse de distillat recueillie.

Masses molaires méthanol : 32 gmol^{-1} butanone : 72 gmol^{-1}

A l'échelle industrielle, l'alimentation de l'ensemble a un débit **A**. Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit **D₁** et une fraction molaire **x_{D1}** en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit **B₁** et une fraction molaire **x_{B1}** en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit **D₂** et une composition **x_{D2}** en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes



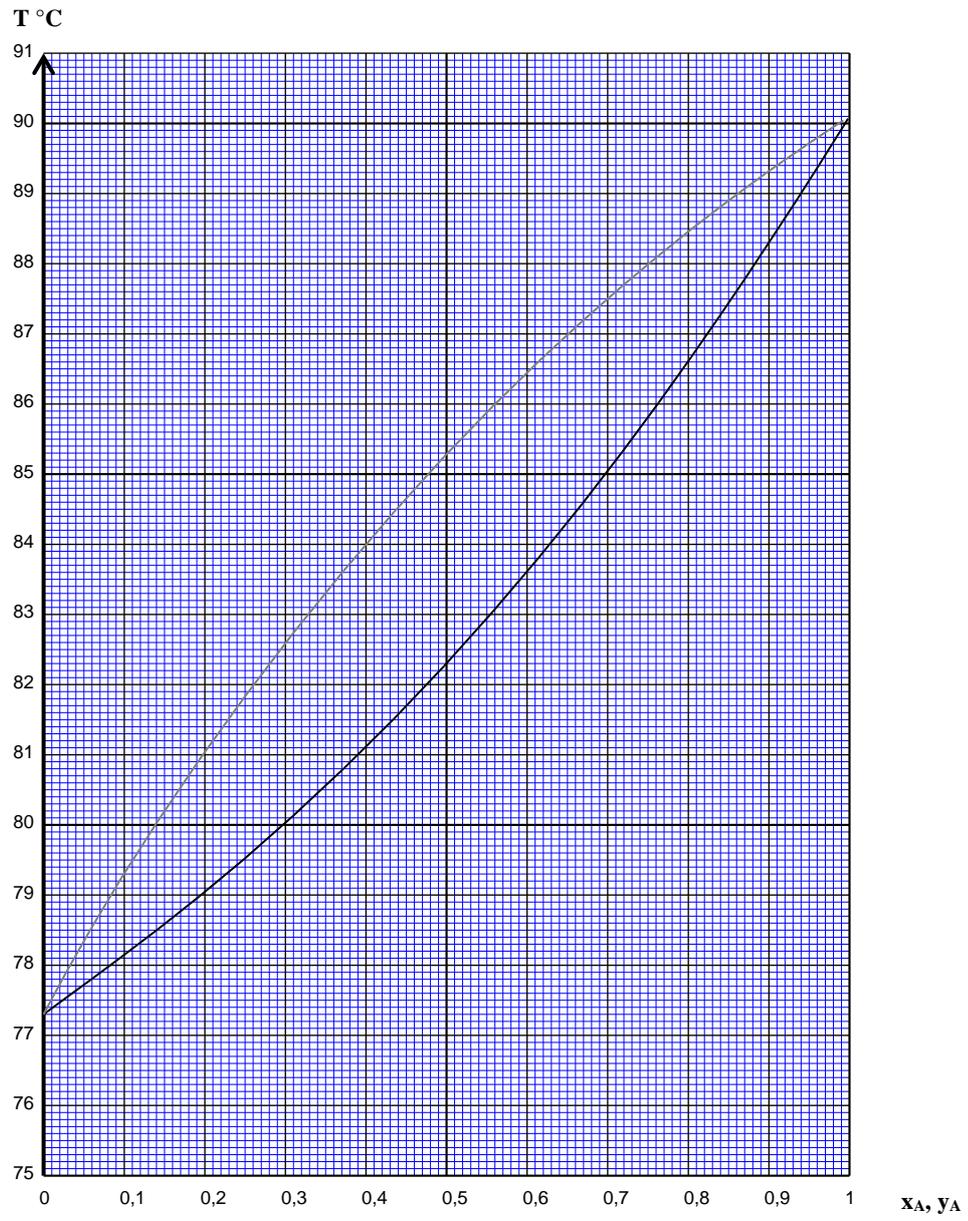
Q26. En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe **II** et **III**, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu **B₁** et du distillat **D₁**, si l'alimentation **A'** a une fraction molaire proche de 0,5 ?

Q27. De même, quelles seront les compositions du résidu **B₂** et du distillat **D₂** ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?

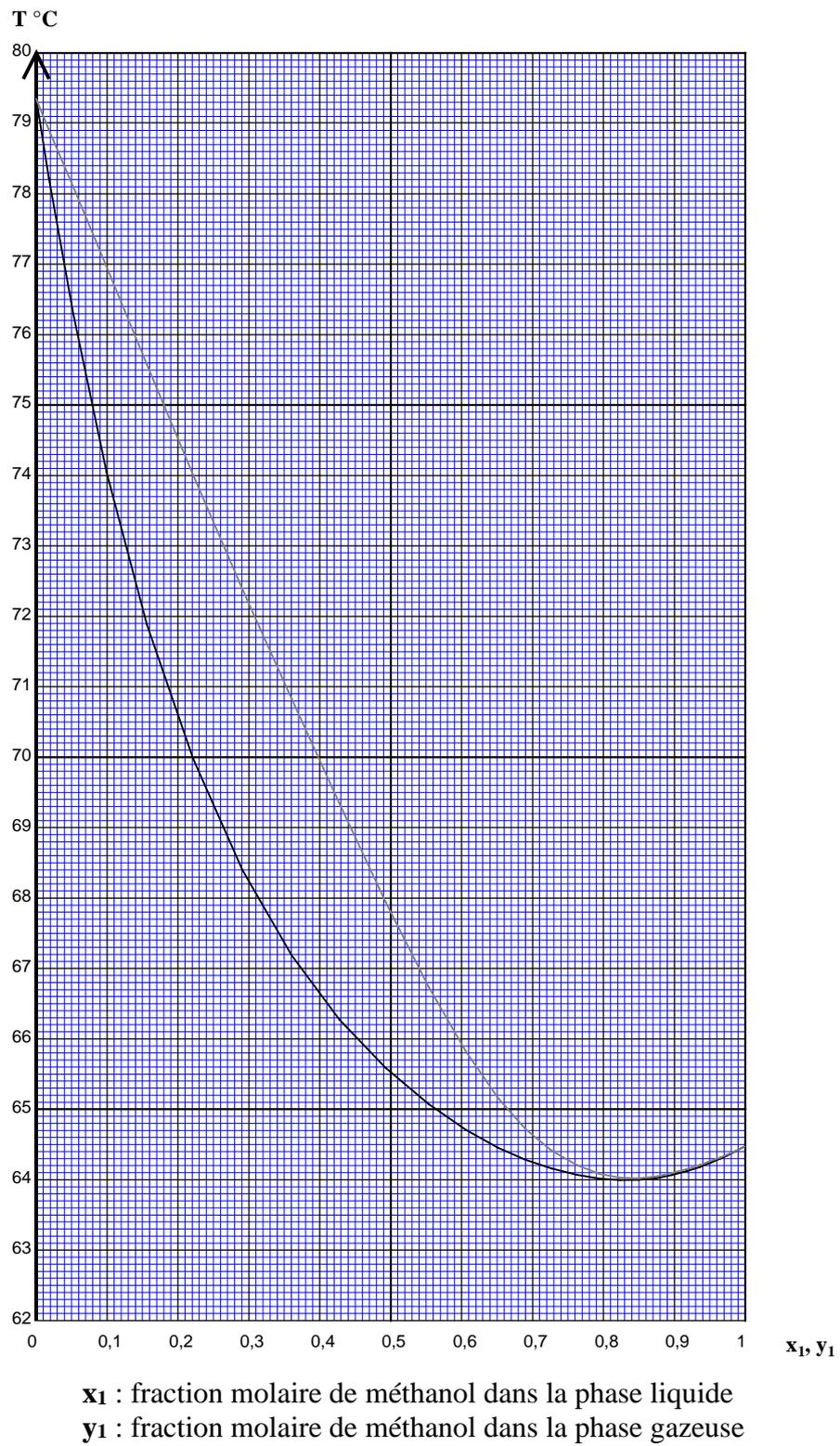
Q28. Le débit **D₂** est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie **B₂** ainsi que sa composition en méthanol **x_{B2}**.

Q29. L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit **A** égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $x_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne **x_{B1}** ainsi que le débit **B₁**. Conclure sur l'efficacité de la séparation.

Annexe I
Diagramme binaire isobare A-B (P = 1 bar)



Annexe II



Annexe III

Diagramme isobare méthanol-butanone (P = 0,1 bar)

