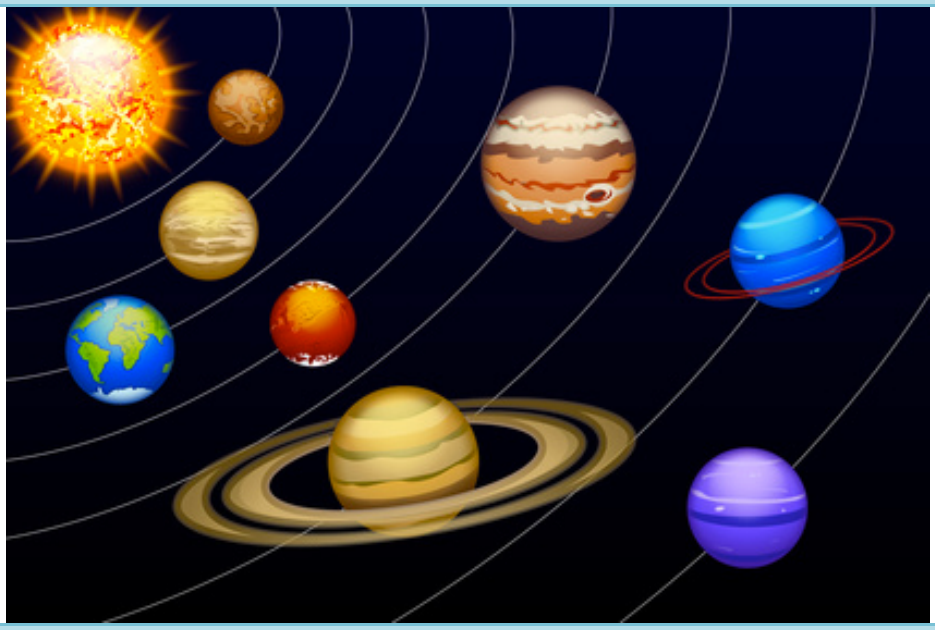
CHIMIE PCSI



Devoir Surveillé n°1

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

❒ L'exercice et le problème sont indépendants ; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque. Dans le problème, chaque sous-partie est indépendante des autres.

❒ Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés.

❒ **Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur…**

❒ Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie

Exercice : combustion de $S_{(s)}$ et formation de $SO_{2(g)}$. {40 min}

Les gaz sont considérés comme parfaits et la constante des gaz parfaits R vaut R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

On admet que l'air est constitué approximativement de 20% de dioxygène et de 80% de diazote (pourcentages molaires).

On introduit une masse **m = 0,30 g** de fleur de soufre (soufre pur solide, se présentant sous forme d'une poudre jaune) dans un petit creuset de combustion.

À l'aide d'un bec bunsen, on enflamme le soufre et on place immédiatement le creuset dans un flacon de volume 1,00 L contenant de l'air sous pression initialement de $P = 1{,}00$ bar. On referme hermétiquement le flacon.

On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air, avec une flamme bleutée caractéristique. On modélisera cette transformation par l'unique réaction chimique d'équation :

$$\mathbf{S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}}$$

Le diazote n'est ni un réactif, ni un produit mais est une espèce gazeuse présente dans le flacon.

Même si la température augmente légèrement pendant la combustion, avant de redescendre ensuite, on admettra pour simplifier qu'elle reste toujours voisine de 25°C. À cette température, la constante d'équilibre $K°$ de la réaction de combustion vaut : $K° = 4.10^{+52}$.

On donne la masse molaire du soufre : $M = 32{,}1$ g·mol^{-1}.

1) Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote.

2) Proposer un tableau d'avancement explicite, l'avancement étant noté ξ. Que pouvez-vous dire de la quantité de matière totale de gaz initialement et au cours de la transformation ? Qu'en déduisez-vous pour la pression ?

3) Exprimer la constante d'équilibre, en fonction des activités, puis des pressions partielles de chaque gaz O_2 et SO_2.

4) Déterminer la composition finale du système dans le flacon, en précisant en particulier quel est le réactif limitant, s'il y a présence ou absence du soufre, et en donnant la pression totale dans l'enceinte et les pressions partielles des différents gaz.

Problème : chimie dans l'Univers

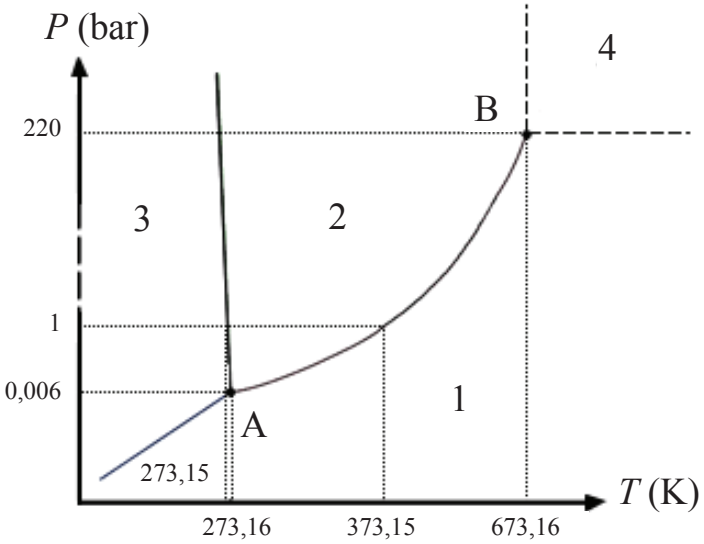
La présence d'eau liquide et d'une atmosphère permettant le processus de la photosynthèse ainsi que l'existence d'un champ magnétique servant de boucliers aux rayonnements cosmiques sont nécessaires à l'apparition de la vie.
Dans le tableau ci-dessous sont réunies quelques caractéristiques des planètes du système solaire :

Planètes	Distance au Soleil	Température moyenne en surface	Pression atmosphérique	Composition de leur atmosphère
Mercure	0,30 à 0,47 UA	- 170 °C à 430 °C	$\sim 10^{-9}$ Pa	Quasiment sans atmosphère
Vénus	0,72 UA	470 °C	$9{,}3.10^{6}$ Pa	Principalement du dioxyde de carbone
Terre	1 UA	- 93,2 °C à 56,7 °C	$1{,}013.10^{5}$ Pa	~80 % de diazote ~20 % de dioxygène
Mars	1,4 à 1,7 UA	- 100 °C à 0 °C	600 Pa	Peu épaisse. Principalement du dioxyde de carbone

1 UA = $1{,}5.10^{11}$ m = distance Terre-Soleil

partie 1 : « *amarrisage* ». La présence d'eau liquide – arrivée sur Mars {10 min}

On donne le diagramme pression – température de l'eau :



1) Associer à chaque domaine (numérotés de 1 à 4) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.

2) Donner les noms des points A et B.

(Occultons l'annonce de la NASA de ce début de semaine)…Si l'eau n'existe plus sous forme liquide sur Mars, elle a dû néanmoins être présente sous cette forme dans le passé. Les volcans martiens ont dû éjecter de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont donné naissance à de l'eau dont les canaux conservent la trace de son écoulement. Lors d'un refroidissement ultérieur de la planète, l'eau a dû disparaître sous forme de glace dans le sol.
Un élément qui vient confirmer cette hypothèse est la présence de dépôts de sel au creux de dépressions vers lesquelles serpentent les canaux.

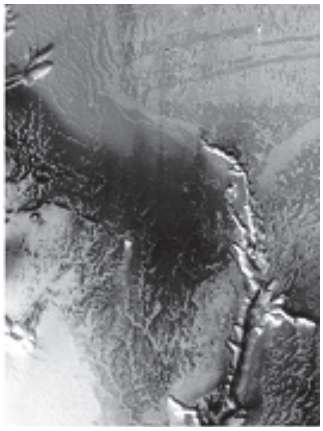


image de la caméra stéréoscopique haute résolution 2D du canyon d'Echus Chasma sur la planète Mars

3) D'après le texte, sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ?

4) Valider cette hypothèse en vous aidant du tableau et du diagramme (P,T) de l'eau.

Partie 2 : « *atterrissage* ». Les dangers d'une atmosphère trop concentrée en dioxyde de carbone sur la survie des espèces calcaires dans l'océan – retour sur Terre. {20 min}

Les rejets de CO_2 liés à l'activité humaine ont des conséquences sur le réchauffement climatique, mais entraînent aussi une acidification des eaux qui pourrait avoir de lourds impacts sur la survie des organismes marins calcaires.

5) D'après l'introduction de la page 3, comment est limitée la concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère terrestre ?

Un second processus de limitation de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère consiste en la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau de mer.

Cependant, le processus ne se fait pas de manière homogène dans les différents bassins du monde car cette réaction de dissolution est exothermique.

Actuellement, l'eau de mer a un pH compris entre 8,1 et 8,3 mais les scientifiques s'attendent à une diminution du pH de 0,3 dans cent ans.
On rappelle que : pH = -Log([H_3O^+]).

La constante d'équilibre de la réaction [1] de dissolution de $CO_{2(g)}$ qui produit des ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et des ions oxonium H_3O^+ :

$$CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)} = HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} \quad [1]$$

La constante a une valeur qui vaut, à la température de travail (298 K) : $K°_1 = 2{,}00.10^{-8}$

6) Exprimer la constante $K°_1$ en fonction des activités des composés en réaction, puis en considérant les composés en solution comme infiniment dilués et le gaz comme parfait.

vue du Mauna Loa, sur l'île d'Hawaii

La pression partielle moyenne **constante** en CO_2 au sommet du Mauna Loa à Hawaii est actuellement de 39,5 Pa.

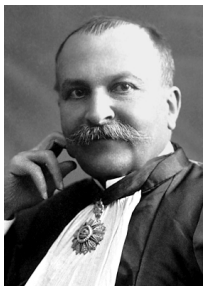
7) A l'aide d'un tableau d'avancement, montrer qu'il y a une relation simple entre les quantités de matière de chacun des ions de la réaction [1].

8) En déduire, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter.

9) En 2100 la pression partielle de CO_2 pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH accompagnera cette évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ? Commenter.

Partie 3 : sur Terre et dans la station spatiale. Et pourquoi ne pas utiliser les quantités de CO_2 produites comme réactif pour l'industrie chimique ? Exemple de la réaction de Sabatier. {30 min}

Et si les énormes quantités de dioxyde de carbone émises par les centrales thermiques, mais aussi les cimenteries ou encore les gisements de gaz naturel étaient récupérées pour fabriquer des carburants synthétiques ?



Les études de la réactivité du dioxyde de carbone ne sont pas nouvelles. Paul Sabatier a reçu le prix Nobel de Chimie en 1912 pour l'étude de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane et en eau, dont l'équation est la suivante :

$$CO_{2(g)} + 4\ H_{2(g)} = CH_{4(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad [2]$$

A la température de travail, la constante $K°_2$ de cette réaction vaut : $K°_2 = 1.10^6$

Cette réaction, appelée réaction de Sabatier, est actuellement utilisée pour produire de l'eau à bord de la station spatiale internationale. Le catalyseur utilisé par Paul Sabatier était le nickel ; d'autres catalyseurs comme le ruthénium peuvent être utilisés.

Expérimentalement, la réaction de Sabatier est effectuée à 573 K, sous une pression totale P_{tot} **fixée à 2,1 bar**, sur catalyseur à base de ruthénium, à partir d'une mole de CO_2 et quatre moles de H_2. Après passage sur le catalyseur, on mesure une pression de dihydrogène, p_{H2}, égale à 0,12 bar.

10) A partir d'un tableau d'avancement, montrer qu'il y a des relations simples entre certaines pressions partielles. Déterminer alors les pressions partielles p_{CH4}, p_{CO2} et p_{H2O} après passage sur le catalyseur. *On rappelle que la somme des pressions partielles est égale à la pression totale.*

11) Exprimer, puis calculer le quotient réactionnel de la réaction, *Q*, pour le système gazeux à la sortie du réacteur catalytique.

12) Comparer les valeurs de *Q* et $K°_2$. Que peut-on en conclure ?

Pour limiter les rejets de CO_2 dans l'atmosphère, une des solutions consiste à capter directement le CO_2 émis à la sortie de l'usine et de lui faire subir une suite de compressions successives. On le stocke à 800 m sous terre où le gaz est généralement en phase liquide ou supercritique.

13) Citer une utilisation du CO_2 supercritique.

Partie 4. « en route vers le Seigneur des anneaux ». Partons vers Saturne, et arrêtons-nous sur Titan, le seigneur des anneaux ! {20 min}

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. Dans certaine théories sur l'histoire de Titan, son atmosphère primitive, riche en ammoniac (NH_3) et en méthane (CH_4) se trouvait initialement à une température d'environ 250°C, puis a connu un lent refroidissement. L'irradiation de cette atmosphère primitive par les UV solaires et les rayons cosmiques aurait rapidement dissocié l'ammoniac. Dans les basses couches, moins irradiées, l'ammoniac est resté en équilibre chimique avec du dihydrogène et du diazote.

Pendant le refroidissement de Titan, des mélanges homogènes eau-ammoniac liquides ont formé de véritables océans, qui sont demeurés au contact de l'atmosphère pendant près de 100 millions d'années, sous une température de 20 à 40°C. Le refroidissement se poursuivant, une épaisse couche de glace de plusieurs kilomètres d'épaisseur a fini par se former. Actuellement, la température à la surface de Titan est de l'ordre de -170°C, mais il est probable que les océans eau-ammoniac perdurent sous la glace, à des températures plus élevées.
Les conditions passées — et même actuelles dans certaines zones — ne seraient pas totalement défavorables à l'apparition ou au maintien de micro-organismes vivants, bien que cette hypothèse n'ait pu être validée ou infirmée pour l'instant.

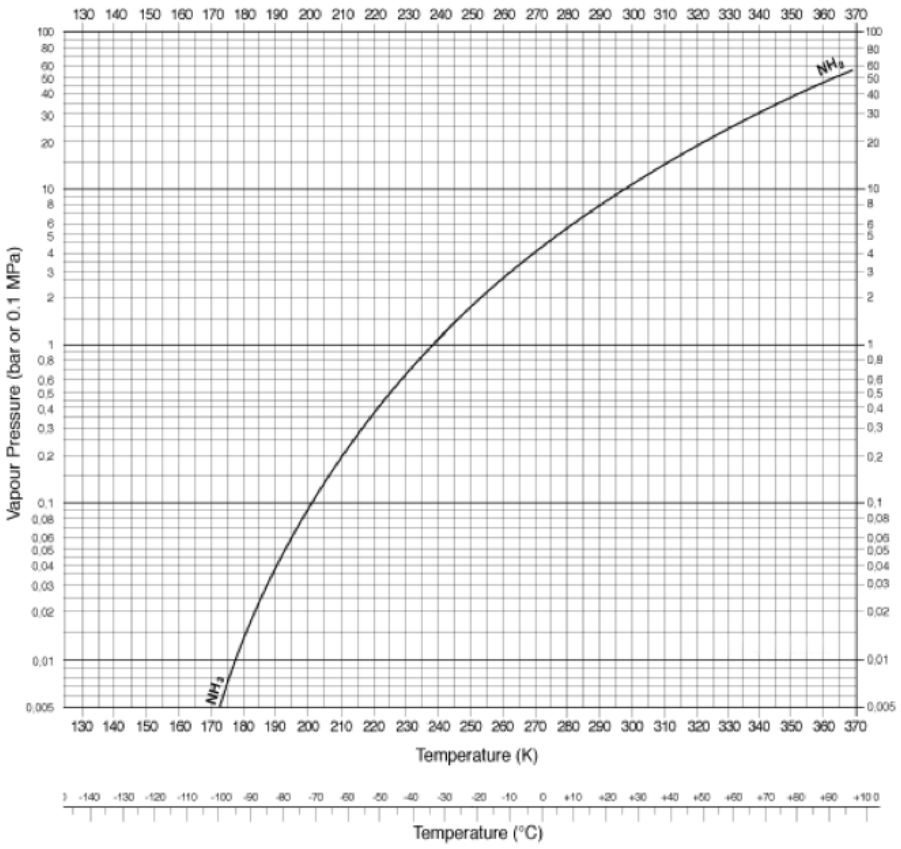
<u>Quelques données concernant l'ammoniac :</u>

Température de fusion sous P = 1013 hPa : T_{fus} = −77,73°C.
Point triple : −77,8°C sous 0,06 bar
Point critique : 132,4°C sous 112,8 bar

Solubilité dans l'eau : 540 g par litre d'eau à 20°C sous 1 atm (1 atm = 1013 hPa).

Masse molaire : M = 17,031 g·mol^{-1}

Extrait du diagramme de phases :



14) Compléter le diagramme de phases à l'aide des données fournies. Sur Titan, la pression est de 1,5 bar et la température est égale à – 179°C. Dans quel état physique trouve-t-on l'ammoniac dans ces conditions ?

15) L'ammoniaque est une solution aqueuse d'ammoniac. Quelle sera la fraction massique de la solution d'ammoniaque obtenue en faisant barboter l'ammoniac sous 1 atm, à 20°C, dans un litre d'eau ?

16) En réalité, l'ammoniac est une base faible ; la solution contient également une petite quantité d'hydroxyde d'ammonium. (ion hydroxyde = HO^- ; ion ammonium = NH_4^+). Écrire l'équation de la réaction chimique responsable de la présence de ces ions.