

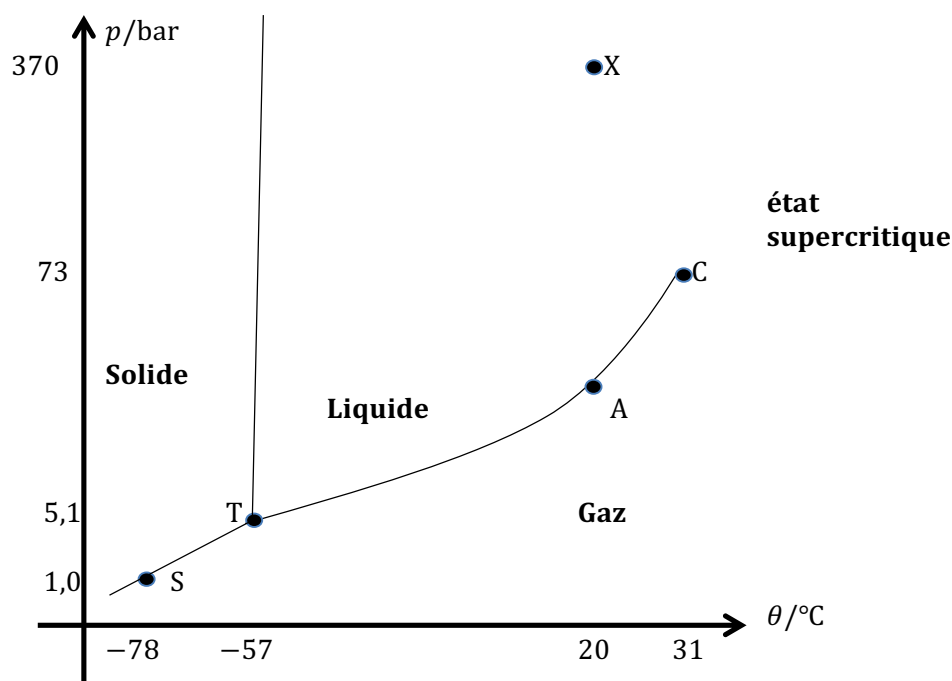
# PCSI 2017/2018

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

### I) Extincteur au dioxyde de carbone

1) Le dioxyde de carbone est une unique espèce chimique, c'est donc un **corps pur**. Les entités constituant cette espèce chimique sont les **molécules**  $\text{CO}_2$ .

2) Diagramme de phases du dioxyde de carbone :



3) L'extincteur contient  $m_0 = 2,0$  kg de dioxyde de carbone. On trouve dans le document la masse molaire de  $\text{CO}_2$ ,  $M = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui permet d'en déduire la quantité de matière :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} \approx 45 \text{ mol}$$

L'extincteur est à la température de la pièce dans laquelle il trouve, soit  $T = (273 + 20) = 293 \text{ K}$ . Si on fait **l'hypothèse que l'intégralité de  $\text{CO}_2$  est gazeux** dans l'enceinte de volume  $V_0 = 3,0 \text{ L}$  et que le gaz est parfait, on en déduit la pression qui doit régner dans l'extincteur en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$p = \frac{n_0 RT}{V_0} \approx 3,7 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 3,7 \cdot 10^2 \text{ bar}$$

En reportant le point correspondant X ( $20^\circ\text{C}$ ;  $3,7 \cdot 10^2 \text{ bar}$ ) sur le diagramme de phases, on voit que dans de telles conditions, **le dioxyde de carbone devrait être liquide !**

Ceci est donc contradictoire avec l'hypothèse d'un  $\text{CO}_2$  intégralement gazeux.

Le dioxyde de carbone ne peut pas être entièrement gazeux dans l'extincteur.

4) Dans l'extincteur, le dioxyde de carbone est présent dans **deux phases en équilibre : l'état gazeux et l'état liquide**.

On peut justifier la réponse de deux façons différentes :

- en citant le *document*, où la réponse figure ! « ... contenu dans l'appareil sous forme comprimée *liquéfiée* et sous forme gazeuse » ;
- en raisonnant à partir du diagramme de phases : à 20°C, l'état gazeux ne peut être en équilibre qu'avec un seul autre état physique, l'état **liquide**, le point correspondant à cet équilibre étant le **point A**.

**On se situe au point A du diagramme de phases**, sur la courbe d'équilibre liquide/gaz, soit légèrement à gauche et en-dessous du point critique, dont on connaît les coordonnées : C (31°C; 73 bar).

On peut donc estimer à environ 60 bar l'ordonnée du point A, qui est la pression de vapeur saturante du dioxyde de carbone à 20°C.

*Remarque* : La valeur correcte trouvée dans les tables est  $p_v = 57$  bar

La pression dans l'extincteur est d'environ  $p_v \approx 60$  bar.

L'énoncé signale que la phase gazeuse occupe  $V_{gaz} = 0,4$  L, cela correspond donc, d'après la loi des gaz parfaits, à une quantité de matière :

$$n_{gaz} = \frac{p_v V_{gaz}}{RT} \approx 1 \text{ mol}$$

... soit une masse d'environ 44 g sur les  $m_0 = 2,0$  kg que contient l'extincteur au total.

On peut donc considérer que la quasi totalité du dioxyde de carbone est dans la phase liquide, qui a donc une masse proche de  $m_0$ . Comme elle occupe un volume  $V_{liq} = V_0 - V_{gaz} = 2,6$  L, on peut en déduire sa masse volumique :

$$\rho_{CO_2,liq} \approx \frac{m_0}{V_{liq}} = 0,77 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 0,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

5) L'équilibre entre les deux phases liquide et gazeuse impose qu'on se situe **sur la courbe d'équilibre liquide/gaz** du diagramme de phases. Lorsque la température augmente, **on se déplace donc de A vers C** en restant sur cette courbe.

Or cette courbe est toujours **croissante**. Une élévation de température entraîne donc nécessairement une augmentation de la pression de vapeur, c'est-à-dire de la pression dans l'extincteur.

C'est bien ce que le *document* signale : « la pression interne croît rapidement avec la température ».

À la température de 31°C, on atteint le point critique C, c'est-à-dire qu'au-delà de cette température, la frontière liquide/gaz disparaît dans l'extincteur. **On n'a alors plus qu'une seule phase**, correspondant à l'**état supercritique** de CO<sub>2</sub>. Cet état est un état **fluide**, ayant la **viscosité usuelle des gaz** et la **densité usuelle des liquides**.

Dans l'état supercritique, le dioxyde possède des propriétés intéressantes de solvant utilisable dans le cadre de la chimie verte (non toxique, non inflammable, recyclable, facilement éliminable en le faisant repasser à l'état gazeux par abaissement de la pression). **Il est utilisé dans l'industrie pour la décaféination du café.**

6) Le document signale que la neige carbonique existe lorsque le dioxyde de carbone se retrouve à pression atmosphérique (en sortant de l'extincteur), suite à un « froid intense » créé par la détente du gaz, à une température de -78°C. Il ne peut pas a priori s'agir de dioxyde de carbone liquide (ne peut exister ni à -78°C ni sous 1 bar d'après le diagramme de phases). Il ne s'agit pas non plus de CO<sub>2</sub> gazeux, car le document indique : « Si de la neige carbonique tombe sur la peau, il faut en retirer la plus grande partie... ». Par conséquent, et en cohérence avec le diagramme de phases :

La neige carbonique est du dioxyde de carbone à l'état solide.

7) On utilise le diagramme de phases à la pression de 1 bar. La neige carbonique est stable à gauche du point S, soit à une température  $\theta < -78^\circ\text{C}$ .

Lorsque cette neige est répandue dans la pièce, elle se réchauffe rapidement pour atteindre la température de  $-78^\circ\text{C}$ . Il se produit alors une **sublimation**, c'est-à-dire que le dioxyde de carbone passe de l'état solide à gazeux :  $\text{CO}_{2(s)} = \text{CO}_{2(g)}$ . **La température est alors fixée à  $-78^\circ\text{C}$  tant qu'à lieu cette sublimation (point S)** : c'est pourquoi la neige carbonique reste à cette température tant qu'elle est présente, et qu'elle est aussi dangereuse pour la peau (congélation des tissus...).

Lorsque la dernière trace de neige carbonique disparaît, il y a rupture d'équilibre : le dioxyde de carbone est alors intégralement gazeux, et atteint progressivement la température de la pièce en se mélangeant à l'air ambiant.

## II) Étude de la synthèse industrielle de l'ammoniac

1) On exprime le quotient réactionnel associé à l'équation de réaction (1) :

$$Q = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

Comme tous les constituants sont gazeux et considérés comme des gaz parfaits, leur activité  $a_i$  est égale à  $\frac{p_i}{p^\circ}$ , où  $p_i$  est leur pression partielle et  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  est la pression standard. Donc :

$$Q = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

Soit  $K^\circ$  la constante d'équilibre de la réaction, grandeur strictement positive.

Initialement, s'il n'y a pas encore d'ammoniac dans le réacteur,  $p_{\text{NH}_3} = 0$ , donc  $Q = 0 < K^\circ$ . La réaction évolue donc dans le sens direct.

Lors de cette évolution, **si l'un des réactifs venait à s'épuiser totalement**, sa pression partielle  $p_{\text{N}_2}$  ou  $p_{\text{H}_2}$  tendrait vers 0.  **$Q$  tendrait alors vers  $+\infty$ , ce qui est impossible** sans qu'on atteigne à un moment  $Q = K^\circ$  qui est l'état d'équilibre chimique où l'évolution s'arrête.

Conclusion : il est impossible qu'un réactif s'épuise totalement dans un mélange gazeux. **La rupture d'équilibre** (c'est-à-dire la disparition brutale d'un constituant) **est impossible**. L'évolution s'arrête **lorsque l'équilibre chimique est atteint**, c'est-à-dire lorsque  $Q = K^\circ$ .

Le fer est un catalyseur, c'est-à-dire qu'il participe à la réaction en **accélérateur** (sa présence permet de diminuer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique). Il se retrouve inchangé en fin de réaction (hormis une éventuelle dégradation, contamination, par des réactions secondaires).

2) Les nombres stœchiométriques de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  dans l'équation de la réaction (1) sont respectivement de 1 et 3. Les proportions stœchiométriques correspondent donc à des quantités apportées telles que :

$$\frac{n_{\text{N}_2,0}}{1} = \frac{n_{\text{H}_2,0}}{3}$$

La réaction (1) étant la seule à se produire dans le réacteur et celui-ci étant fermé, ces proportions sont conservées à tout instant ultérieur, donc :

$$\text{À tout instant, } \frac{n_{\text{N}_2}}{1} = \frac{n_{\text{H}_2}}{3}$$

La fraction molaire d'un constituant dans un mélange homogène est  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ , où  $n_{\text{tot}}$  est la quantité de matière totale dans le mélange. Donc en divisant les deux termes de l'équation par  $n_{\text{tot}}$ , quantité de matière totale de gaz dans l'enceinte à l'instant considéré, la relation devient immédiatement :

$$\text{À tout instant, } x_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{H}_2}}{3}$$

3) Comme l'indique l'énoncé, le document 1 présente différentes mesures de la fraction molaire en ammoniac dans des mélanges gazeux **ayant atteint l'équilibre**.

Par conséquent, on peut dire qu'en tout point de ce diagramme, la relation  $Q = Q_{\text{éq}} = K^\circ$  est vérifiée.

On demande de déterminer la valeur de  $K^\circ$  à  $T = 700 \text{ K}$ . On dispose pour cela de quatre mesures de  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$ , réalisées dans des mélanges à quatre pressions différentes. On va donc calculer le quotient réactionnel correspondant à ces quatre situations d'équilibre. Cela fournira quatre estimations de la valeur de  $K^\circ$ .

Tout d'abord, on peut judicieusement faire apparaître les fractions molaires dans l'expression du quotient réactionnel, puisque ce sont elles qu'on obtient dans le document 1, plutôt que les pressions partielles. Pour cela, on rappelle que  $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{p_{\text{NH}_3, \text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2, \text{éq}} p_{\text{H}_2, \text{éq}}^3}$  et on utilise la loi de Dalton des gaz parfaits, qui indique que la pression partielle d'un gaz est sa fraction molaire multipliée par la pression totale, soit :  $p_i = x_i \cdot P$ . On obtient alors :

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2, \text{éq}} x_{\text{H}_2, \text{éq}}^3 P^2}$$

Pour  $P = 10 \text{ MPa} = 100 \text{ bar}$

On relève  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,21$ .

Or le mélange gazeux ne contient ici que  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ , donc  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} + x_{\text{H}_2, \text{éq}} + x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 1$ . Les réactifs étant en proportions stœchiométriques, on a (question précédente) :  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} =$

$\frac{x_{\text{H}_2, \text{éq}}}{3}$ , donc :  $4x_{\text{N}_2, \text{éq}} + x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 1$ , dont on tire :  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = \frac{1 - x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}{4} = 0,1975$

D'où :  $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 3x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,5925$

D'où la valeur du quotient réactionnel, donc de la constante d'équilibre :

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2, \text{éq}} x_{\text{H}_2, \text{éq}}^3 P^2} = \mathbf{1,07 \cdot 10^{-4}}$$

On procède de même aux trois autres pressions du document :

Pour  $P = 15 \text{ MPa} = 150 \text{ bar}$ , on relève  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,27 \dots$  ce qui permet comme précédemment de calculer :  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,1825$  ;  $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0,5475$ , dont on tire :  $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,08 \cdot 10^{-4}}$

Pour  $P = 20 \text{ MPa} = 200 \text{ bar}$ , on relève  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,32 \dots$  ce qui permet comme précédemment de calculer :  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,17$  ;  $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0,51$ , dont on tire :  $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,14 \cdot 10^{-4}}$

Pour  $P = 25 \text{ MPa} = 250 \text{ bar}$ , on relève  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,37 \dots$  ce qui permet comme précédemment de calculer :  $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,1575$  ;  $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0,4725$ , dont on tire :  $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,32 \cdot 10^{-4}}$

On détermine alors la meilleure valeur de  $K^\circ$  et son incertitude par une méthode statistique :

La moyenne des quatre valeurs obtenues donne :  $\overline{K^\circ} = 1,15 \cdot 10^{-4}$

L'évaluation de l'incertitude-type de chaque valeur est :  $s_{K^\circ} = 0,12 \cdot 10^{-4}$  (représente environ 10% de la valeur de  $K^\circ$  ; cette dispersion était prévisible, car la lecture des ordonnées des points sur le document 1 n'est pas très précise)

L'évaluation de l'incertitude-type sur la moyenne est :  $s_{\overline{K^\circ}} = \frac{s_{K^\circ}}{\sqrt{4}} = 0,06 \cdot 10^{-4}$

En conclusion, on trouve :

$$\text{À } T = 700 \text{ K, la constante d'équilibre vaut : } K^\circ = (1,15 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$$

4) Pour une même pression  $P$ , on constate sur le document qu'une élévation de température entraîne une diminution de la valeur de  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  (donc une augmentation de  $x_{\text{N}_2, \text{éq}}$  et  $x_{\text{H}_2, \text{éq}}$ ).

Or  $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2, \text{éq}} x_{\text{H}_2, \text{éq}}^3 P^2}$ . On en déduit immédiatement :

La constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac diminue quand la température augmente.

Une réaction dont la constante d'équilibre diminue avec la température est une réaction **exothermique**.

5) On constate sur le document 1 que les différentes courbes correspondant à des pressions différentes se placent les unes au-dessus des autres au fur et à mesure que la pression augmente. Autrement dit, à toute température, la proportion d'ammoniac  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  dans le mélange final augmente quand la pression augmente.

Une augmentation isotherme de la pression enrichit le mélange final en ammoniac.

*Remarque :* Une augmentation de la fraction molaire d'un constituant dans un mélange ne signifie pas nécessairement qu'on en a une quantité plus importante. En effet,  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ , donc on pourrait avoir  $x_i$  qui augmente alors que  $n_i$  diminue, si  $n_{\text{tot}}$  diminue davantage que  $n_i$ .

Pour montrer que l'augmentation de pression conduit bien à synthétiser davantage d'ammoniac, il faut donc montrer que l'augmentation de  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  conduit bien à un avancement plus important de la réaction de synthèse.

Pour cela, on réalise un tableau d'avancement (en notant  $\xi_{\text{éq}}$  l'avancement de la réaction à l'équilibre et  $n_1$  la quantité initiale de diazote apporté) :

	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	=	$2\text{NH}_3$
État initial	$n_1$		$3n_1$		0
Équilibre	$n_1 - \xi_{\text{éq}}$		$3n_1 - 3\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

À l'équilibre, la quantité de matière de gaz est donc :

$$n_{\text{tot}} = (n_1 - \xi_{\text{éq}}) + (3n_1 - 3\xi_{\text{éq}}) + 2\xi_{\text{éq}} = 4n_1 - 2\xi_{\text{éq}}$$

Ainsi :

$$x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{4n_1 - 2\xi_{\text{éq}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{2n_1 - \xi_{\text{éq}}}$$

... ou encore :

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{2n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}}$$

Cette expression montre que si  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  croît, alors  $\xi_{\text{éq}}$  croît également.

En conclusion :

Une augmentation isotherme de la pression permet de synthétiser davantage d'ammoniac.

6) Cette question a pour objectif de justifier par une méthode de perturbation qu'une augmentation de pression est favorable à la synthèse d'ammoniac.

Pour cela, on exprime le quotient réactionnel dans le cas général d'un système gazeux quelconque :

$$Q = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

On remplace chaque fraction molaire par son expression :  $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$ , où  $n_{tot}$  est la quantité de matière totale de gaz présents dans l'enceinte. On obtient :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{tot}^2 (p^\circ)^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Si le système est à l'équilibre, alors  $Q = K^\circ$ .

On exerce alors une perturbation de pression, c'est-à-dire qu'on augmente  $P$  en supposant que tous les autres paramètres restent inchangés. D'après l'expression de  $Q$  ci-dessus, **une augmentation de  $P$  entraîne une diminution de  $Q$ .**

La température étant constante,  $K^\circ$  n'est pas modifié, donc la valeur de  $Q$  va se retrouver inférieure à celle de  $K^\circ$  : le système ne sera donc plus à l'équilibre.

D'après la loi de l'évolution, on sait que lorsque  $Q < K^\circ$ , le système doit évoluer spontanément **dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre.

Suite à une augmentation de pression, la réaction de synthèse de l'ammoniac va évoluer dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Il y aura donc production de davantage d'ammoniac.

7) D'après le document 3, on voit que la courbe de  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$  en présence de gaz inertes est en-dessous de la courbe en l'absence de tels gaz.

La présence de 8% de gaz inertes conduit à un mélange final plus pauvre en ammoniac.

Cependant, cela ne prouve pas directement que la réaction a produit moins d'ammoniac. Le simple fait d'ajouter des gaz inertes fait en effet mathématiquement baisser la proportion d'ammoniac dans le mélange !

Il faut reprendre le tableau d'avancement de la question 5, en remarquant que s'ajoutent à  $n_{tot}$  les quantités  $n_{\text{Ar}} = \frac{2}{23} n_1$  et  $n_{\text{CH}_4} = \frac{6}{23} n_1$  (quantités tirées de la composition du mélange initial de gaz du document 2).

Ainsi, ici :

$$x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{4n_1 + \frac{8}{23}n_1 - 2\xi_{\text{éq}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{\frac{50}{23}n_1 - \xi_{\text{éq}}}$$

... ou encore :

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{\frac{50}{23}n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}}$$

Ainsi, si on se place à  $T = 700 \text{ K}$  :

- en l'absence de gaz inertes, on lit  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,32$  ; l'expression de la question 5 donne :  $\xi_{\text{éq}} = \frac{2n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}} = 0,49n_1$  ;

- en présence de 8% de gaz inertes, on lit  $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,29$  ; on calcule alors :  $\xi_{\text{éq}} = \frac{\frac{50}{23}n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}} = 0,49n_1$ .

On conclut... qu'on ne peut pas vraiment conclure avec la précision des courbes fournies ! La question suivante s'impose !

8) On raisonne comme à la question 6. On a établi :

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 (p^\circ)^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2}$$

Si le système est à l'équilibre, alors  $Q = K^\circ$ .

On exerce alors une perturbation consistant à injecter des gaz inertes, tous les autres paramètres restant inchangés. Cela revient à **augmenter uniquement  $n_{\text{tot}}$**  dans l'expression de  $Q$  ci-dessus, **ce qui entraîne une augmentation de  $Q$** .

La température étant constante,  $K^\circ$  n'est pas modifié, donc la valeur de  $Q$  va se retrouver supérieure à celle de  $K^\circ$  : le système ne sera donc plus à l'équilibre.

D'après la loi de l'évolution, on sait que lorsque  $Q > K^\circ$ , le système doit évoluer spontanément **dans le sens indirect** pour retrouver l'équilibre.

Suite à une injection de gaz inertes, la réaction de synthèse de l'ammoniac va évoluer dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre.  
Il y aura donc consommation d'ammoniac.  
La présence de gaz inertes est donc défavorable à la production d'ammoniac.

### III) Pluie dorée

**1)** La solution (S1) est une solution « d'iodure de potassium KI », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique KI. L'énoncé rappelle que l'ion iodure est l'ion  $\text{I}^-$ . Par neutralité de KI, on en déduit que l'autre ion est l'ion  $\text{K}^+$  et que l'équation de dissolution a donc été :

$$\text{KI}_{(s)} \rightarrow \text{K}_{(aq)}^+ + \text{I}_{(aq)}^-$$

La solution (S1) contient des ions  $\text{K}^+$  et des ions  $\text{I}^-$  aux concentrations  $[\text{K}^+]_1 = [\text{I}^-]_1 = C_1 = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La solution (S2) est une solution « de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  », ce qui signifie qu'elle a été obtenue par dissolution du solide ionique  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . L'énoncé rappelle que l'ion nitrate est l'ion  $\text{NO}_3^-$ . Par neutralité de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , on en déduit que l'autre ion est l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  et que l'équation de dissolution a donc été :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(s)} \rightarrow \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)}$ .

La solution (S2) contient des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{NO}_3^-$  aux concentrations respectives :  
 $[\text{Pb}^{2+}]_2 = C_2 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $[\text{NO}_3^-]_2 = 2C_2 = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**2)** On veut réaliser un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  de solution. On utilise pour cela une **fiolle jaugée** de capacité  $100 \text{ mL}$ , dans laquelle on introduit du nitrate de plomb. Pour obtenir une solution de concentration  $C_2 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , il faut en apporter une quantité  $n = C_2 V_2$ .

D'après la fiche, le nitrate de plomb est un solide, de masse molaire  $M = 331,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il faut donc en prélever une masse :

$$m = nM = C_2 V_2 M = 9,94 \text{ g}$$

La fiche informe également sur la dangerosité de ce corps. On note une nocivité par contact et un caractère corrosif, d'où l'utilisation obligatoire de **gants et de lunettes de protection**. Il y a également un risque en cas d'inhalation, on le prélèvera donc **sous la hotte**.

Protocole pour préparer la solution :

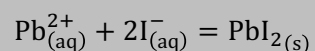
- Rincer une fiolle jaugée de  $100 \text{ mL}$  à l'eau distillée.
- Sous une hotte ventilée et muni de gants et de lunettes de protection, prélever  $9,94 \text{ g}$  de nitrate de plomb dans une coupelle.
- Introduire le solide dans la fiolle jaugée grâce à un entonnoir à solide ; rincer la coupelle et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant le liquide de rinçage dans la fiolle.
- Introduire de l'eau distillée dans la fiolle jaugée aux deux tiers ; boucher et agiter jusqu'à

dissolution complète du solide.

- Compléter progressivement au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement.

- Faire la mise au trait (bas du ménisque aligné avec le trait de jauge) puis agiter une dernière fois pour homogénéiser.

**3)** Comme l'indique l'énoncé, le précipité jaune qui se forme est de l'iodure de plomb  $\text{PbI}_2$ . Ce solide se forme lorsque les ions  $\text{Pb}^{2+}$  de la solution (S2) et les ions  $\text{I}^-$  de la solution (S1) se retrouvent en présence. L'équation de la réaction de précipitation demandée est donc :



**4)** Les réactifs étant des solutés, leur disparition brutale (rupture d'équilibre) est impossible. En effet, si la concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  ou bien celle de  $\text{I}^-$  tendait vers zéro, le quotient réactionnel  $Q = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}$  tendrait vers  $+\infty$ , ce qui est impossible sans passer par l'état d'équilibre  $Q = K^\circ$  où l'évolution s'arrête.

La réaction de précipitation conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique.

Pour déterminer la composition du système à l'état final, on réalise un tableau d'avancement :

	$\text{Pb}^{2+}$	+	$2\text{I}^-$	=	$\text{PbI}_2$
État initial	$[\text{Pb}^{2+}]_2 V_2$ = 0,030 mol		$[\text{I}^-]_1 V_1$ = 0,120 mol		0
Équilibre	$0,030 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}}$		$0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

La valeur de  $\xi_{\text{éq}}$  peut alors être calculée en résolvant l'équation issue de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3 (V_1 + V_2)^3}{(0,030 \text{ mol} - \xi_{\text{éq}})(0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}})^2} = K^\circ = 1,2 \cdot 10^{+8}$$

Après développement, cette équation conduirait à trouver les racines d'un polynôme de degré 3 en  $\xi_{\text{éq}}$ , ce qui serait inutilement fastidieux. Un raisonnement chimique s'impose !

En effet, la valeur de  $K^\circ = 1,2 \cdot 10^{+8} \gg 1$  permet de **supposer que la réaction de précipitation devrait être quasi-totale.**

On va donc faire **l'hypothèse que le réactif limitant, ici  $\text{Pb}^{2+}$ , est quasiment épuisé dans l'état final**, ce qui conduit immédiatement à trouver :  $\xi_{\text{éq}} \approx 0,030 \text{ mol}$ .

On en déduit :

$$[\text{I}^-]_{\text{éq}} = \frac{0,120 \text{ mol} - 2\xi_{\text{éq}}}{V_1 + V_2} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il faut alors vérifier que cette hypothèse est bien valide. On calcule la concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  par application de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{K^\circ [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à une quantité résiduelle d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  de  $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times (V_1 + V_2) = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ , ce qui est bien négligeable devant la quantité initiale 0,030 mol. **Le résultat est valide.**

À l'équilibre, il s'est formé 0,030 mol de précipité  $\text{PbI}_2$ .  
La solution contient :  $[\text{I}^-] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  
 $[\text{K}^+] = \frac{[\text{K}^+]_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = \frac{[\text{NO}_3^-]_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



5) L'expérience montre que la quantité de précipité diminue peu à peu lorsqu'on chauffe. Ceci indique que la réaction de précipitation évolue dans le sens indirect, donc que la concentration des ions en solution augmente. Si on admet qu'on chauffe assez lentement pour qu'on reste approximativement à l'équilibre à chaque instant, comme  $Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ$ , l'augmentation de la concentration d'équilibre des ions nous montre que :

La constante d'équilibre  $K^\circ$  diminue quand la température augmente.

Lorsque la température atteint  $T_0$ , il se produit une rupture d'équilibre, c'est-à-dire une disparition de la dernière trace de précipité. La solution devient alors limpide. La concentration des ions devient alors égale à la concentration apportée, puisqu'il n'y a plus de précipité, soit  $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{I}^-] = \frac{[\text{I}^-]_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Lorsque la dernière trace de précipité va disparaître, la relation  $Q_{\text{éq}} = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} = K^\circ$  est encore valide. On peut donc calculer :

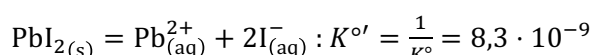
$$K^\circ(T_0) = \frac{1}{0,10 \times 0,40^2} = 62,5$$

Lorsque la température augmente au-delà de  $T_0$ ,  $K^\circ$  diminue encore, mais  $Q$  ne peut plus diminuer car il y a eu rupture d'équilibre et la concentration des ions en solution est maintenant constante.

6) Lorsque la solution refroidit,  $K^\circ$  augmente à nouveau. À  $T = T_0$ , elle redevient égale à  $\frac{1}{0,10 \times 0,40^2} = 62,5$  et l'équilibre de précipitation est rétabli. Au fur et à mesure que la température baisse,  $K^\circ$  continue à diminuer. Il y a donc de plus en plus de précipité qui se forme, d'où l'apparition de la pluie dorée, constituée d'une multitude de particules de précipité jaune qui apparaissent dans la solution et tombent progressivement dans le fond de l'erenmeyer.

En général, le précipité commence en fait à se former à une température inférieure à  $T_0$  en raison d'un retard cinétique. La solution peut ainsi rester un certain temps dans une situation de sursaturation, hors d'équilibre, avec  $K^\circ > Q$ .

7) On envisage ici la réaction de dissolution du précipité  $\text{PbI}_2$ , c'est-à-dire l'inverse de la réaction de précipitation qu'on avait étudiée précédemment :



Le réactif étant un corps condensé pur, une rupture d'équilibre est possible.

L'état final peut donc être **soit une solution limpide** (état hors équilibre), **soit une solution saturée** (état d'équilibre chimique).

Étant donné la valeur très faible de  $K^{\circ'}$  et la partie précédente de l'exercice qui montre que la pluie dorée se forme à température ambiante, on pense que la dissolution du solide devrait être peu avancée. On va donc faire **l'hypothèse qu'on obtient une solution saturée**, c'est-à-dire qu'il reste du solide  $\text{PbI}_2$  dans l'état final.

	$\text{PbI}_2$	=	$\text{Pb}^{2+}$	+	$2\text{I}^-$
État initial	$n_0 = 0,0100 \text{ mol}$		0		0
État final	$n_0 - \xi_f$		$\xi_f$		$2\xi_f$

Si on suppose que l'état final est un état d'équilibre, alors  $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$ , que l'on détermine par application de la loi de l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}{(c^\circ)^3} = K^{\circ'}$$

$$\frac{\xi_{\text{éq}} (2\xi_{\text{éq}})^2}{V_f^3 (c^\circ)^3} = K^{\circ'}$$

On trouve :

$$\xi_{\text{éq}} = \left( \sqrt[3]{\frac{K^{\circ'}}{4}} \right) V_f c^\circ = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On constate qu'on a bien :  $\xi_{\text{éq}} < n_0$  : par conséquent, **l'hypothèse d'atteinte de l'état d'équilibre avant la disparition totale du précipité est bien validée.**

Conclusion :

L'état final est une solution saturée de  $\text{PbI}_2$ , contenant  $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V_f} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{I}^-] = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{V_f} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Il reste  $n_0 - \xi_{\text{éq}} = 0,0096 \text{ mol}$  de solide  $\text{PbI}_2$ .

#### IV) Vol de méthylamine...

La citerne contient initialement un volume  $V_0 = 91000 \text{ L}$  de solution, de masse volumique  $\rho$ . La masse de cette solution est :

$$m_0 = \rho V_0.$$

Walter et Jesse volent  $V_1 = 3785 \text{ L}$  de cette solution. Il reste donc après ce vol un volume  $V_0 - V_1$  dans la citerne, soit une masse de solution :

$$m_{\text{restant}} = \rho(V_0 - V_1)$$

En divisant les deux égalités précédentes, on trouve :

$$m_{\text{restant}} = m_0 \frac{V_0 - V_1}{V_0}$$

Cette solution contenant 40% en masse de méthylamine, la masse de méthylamine qui reste dans la citerne après le vol est donc :

$$m_{MA} = \frac{40}{100} \times m_{\text{restant}} = \frac{40}{100} m_0 \frac{V_0 - V_1}{V_0}$$

Comme Walter et Jesse remplissent ensuite la citerne avec de l'eau, de telle sorte que la solution retrouve la masse  $m_0$  qu'elle avait initialement, on en déduit la fraction massique de méthylamine qu'il y aura alors dans la citerne :

$$w_{MA} = \frac{m_{MA}}{m_0} = \frac{40}{100} \frac{V_0 - V_1}{V_0} = 0,3834 = 38,34\%$$

N.B. Dans une résolution de problème, ne pas oublier de créer et définir les variables qui seront nécessaires à l'écriture des expressions littérales.