

Année scolaire
2022/2023

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 parties indépendantes.

Quelques données :

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

Masses molaires : Mg : $24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Cl : $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Extrait du polycopié « Mesures et incertitudes » :

2.3 Incertitude composée

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) À propos des alcalino-terreux

La famille des alcalino-terreux désigne tous les éléments situés dans la deuxième colonne du tableau périodique.

Dans l'ordre croissant de numéro atomique, les alcalino-terreux sont : le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le radium (Ra).

- 1) Donner (*sans justification*) le numéro atomique et la configuration électronique d'un atome de béryllium et d'un atome de magnésium. Combien ces éléments possèdent-ils d'électrons de valence ?

La fluorine

La fluorine est un minéral constitué essentiellement de fluorure de calcium, de formule brute Ca_pF_q , où p et q sont deux entiers à déterminer. Elle est utilisée industriellement pour la production d'acide fluorhydrique et d'autres dérivés fluorés.

- 2) Sachant que le numéro atomique du calcium est $Z = 20$, en déduire sa configuration électronique.
- 3) Quelle est la nature de la liaison chimique dans la fluorine ?
- 4) En explicitant le raisonnement, déterminer les valeurs de p et q .

Dosage d'une solution de nigari

Le nigari, utilisé dans la cuisine japonaise pour la fabrication du tofu ou comme complément alimentaire est du chlorure de magnésium, solide ionique de formule MgCl_2 . On rappelle que ce solide ionique est constitué des entités Mg^{2+} et Cl^- .

Le nigari peut être commercialisé sous forme d'une solution aqueuse flaconnée de volume $V = 125$ mL, contenant une masse m de MgCl_2 dissous.

On souhaite déterminer la valeur de m par une méthode de dosage conductimétrique. Pour cela, on réalise le protocole suivant :

- Dans une fiole jaugée de $V_0 = 100$ mL, on prépare une solution S_0 par dissolution de 800 mg de chlorure de magnésium MgCl_2 .
- Par dilution, on prépare ensuite une gamme de 5 solutions filles de S_1 à S_5 , obtenues en diluant la solution mère S_0 10, 20, 40, 50 et 100 fois respectivement.
- On introduit chaque solution dans un becher. On mesure alors la conductance d'une cellule de conductimétrie, qu'on introduit tour à tour dans chaque solution (en la rinçant et la séchant entre chaque mesure). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

| Solution S_i | S_1 | S_2 | S_3 | S_4 | S_5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| facteur de dilution de la solution mère | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 |
| Conductance affichée G_i (mS) | 2,184 | 1,108 | 0,550 | 0,444 | 0,219 |

- Enfin, on dilue 400 fois la solution commerciale, pour obtenir une solution nommée S ; on mesure, avec la même cellule de conductimétrie que précédemment plongée dans la solution S , une conductance : $G = 0,850$ mS.

- 5) Donner le mode opératoire détaillé utilisé pour préparer 50 mL de solution S_1 .
- 6) Décrire une cellule de conductimétrie. À quel appareil de mesure faut-il la relier pour mesurer sa conductance ?
- 7) Énoncer la loi de Kohlrausch de la conductivité « à dilution infinie ». En supposant les concentrations assez faibles dans cette expérience, établir qu'une relation de proportionnalité $G_i = \Lambda \cdot C_i$ est attendue entre la conductance mesurée pour une solution S_i et sa concentration C_i en MgCl_2 .
- 8) En utilisant le tableau de résultats fourni, déterminer la meilleure valeur possible du facteur de proportionnalité Λ , et évaluer son incertitude $u(\Lambda)$ (évaluation de type A).
- 9) D'après la valeur de G mesurée, déterminer la masse m de MgCl_2 dans la solution de nigari commerciale.
- 10) On cherche maintenant à déterminer l'incertitude $u(m)$ de la valeur trouvée. On considérera pour cela que les seules incertitudes non négligeables à prendre en compte sont l'incertitude $u(\Lambda)$, que l'on a évaluée question 8, et l'incertitude sur la mesure de la conductance de la solution S : $u(G)$. Afin d'estimer la valeur de $u(G)$, on recherche les spécifications du conductimètre utilisé, et on trouve : « Précision de l'affichage : 0,2% de la valeur + 3 digits ». En déduire la valeur $u(G)$ retenue, puis calculer l'incertitude $u(m)$ par composition des incertitudes $u(\Lambda)$ et $u(G)$.
- 11) L'étiquette du flacon commercial indique une masse : $m = 15,6$ g. L'expérience réalisée ici confirme-t-elle cette valeur ?

Un élixir radioactif

Le radium a pour numéro atomique $Z = 88$.

En 1925, un « élixir radioactif » était commercialisé par des charlatans sous le nom de « radithor », représentant emblématique d'une vogue de « radiothérapie douce », très prisée par certains milliardaires américains. Sa vente prit fin en 1930 avec les morts prématurées de plusieurs jeunes personnes.

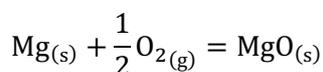
Cet élixir contenait deux isotopes du radium : le radium 226 et le radium 228.

- 12) La mode de la « radiothérapie douce » s'était développé à la suite de la visite très médiatisée d'une personnalité scientifique éminente aux États-Unis en 1921. Cette personnalité avait été récompensée par deux prix Nobel : le prix Nobel de physique pour ses travaux sur la radioactivité, et celui de chimie pour la découverte du radium. De quelle personnalité s'agit-il ?
- 13) Les « double » prix Nobel sont très rares dans l'histoire. On peut également citer l'Américain K. Barry Sharpless, récompensé deux fois par le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur la « chimie-click ». En quelle année ce chimiste a-t-il reçu son deuxième prix Nobel ?
- 14) Donner la composition d'un noyau de radium 226 et d'un noyau de radium 228.
- 15) Sachant que l'élixir « radithor » contenait environ $1 \mu\text{g}$ de radium dispersé dans de l'eau distillée, et que ce radium était constitué d'environ 50% de radium 226 et 50% de radium 228, quelle était la quantité de matière, en mol, de radium dans un flacon ?

Un flash lumineux

La combustion d'un ruban de magnésium a permis aux premiers photographes de réaliser des flashes lumineux leur permettant d'éclairer, avec une lumière très intense, la scène à immortaliser.

On souhaite reproduire dans un flacon la combustion d'un ruban de magnésium, selon la réaction (R) d'équation :

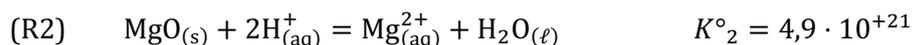
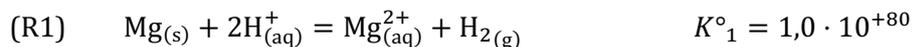


Pour cela :

- On introduit un ruban de magnésium de masse $m_0 = 0,20 \text{ g}$ dans un flacon de volume $V = 1,00 \text{ L}$ contenant de l'air initialement sous $1,00 \text{ bar}$ à 298 K . On considérera que l'air possède initialement des fractions molaires $x_{\text{O}_2} = 0,20$ et $x_{\text{N}_2} = 0,80$. On ferme hermétiquement le flacon.

- La réaction de combustion est amorcée. Elle se produit quasi instantanément, avec émission d'un flash lumineux, puis le système revient à sa température initiale.

- 16) En cherchant dans une table de données thermodynamiques, on ne trouve pas la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de combustion ci-dessus. En revanche, on trouve celle des réactions suivantes :



En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de combustion (R).

Remarque : si on ne sait pas répondre à cette question, on pourra prendre la valeur approchée $K^\circ \approx 10^{+100}$ pour traiter les deux questions suivantes.

- 17) Déterminer l'état final de la combustion : présence ou non du magnésium, pression dans le flacon et composition du gaz (en fractions molaires).
- 18) Même question en supposant qu'on introduit cette fois une masse $m_0 = 1,00 \text{ g}$ de magnésium.

II) Étude de la synthèse industrielle de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac NH_3 , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 :



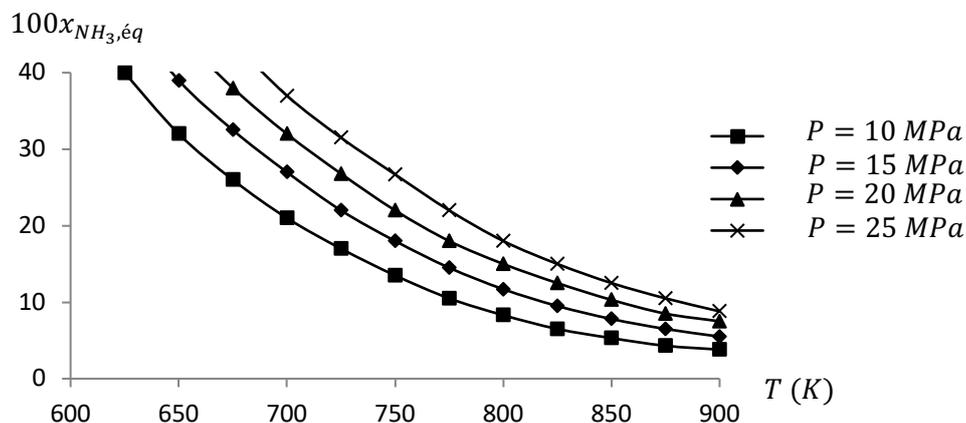
Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression, constante pendant la synthèse, est choisie entre $8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

- 1.** En utilisant la notion de quotient réactionnel, démontrer que la synthèse de l'ammoniac par réaction du diazote et du dihydrogène dans un réacteur gazeux ne peut jamais être rigoureusement totale et conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique. Quel est le rôle du fer dans le procédé Haber-Bosch ?

Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la quantité d'ammoniac x_{NH_3} à la sortie du réacteur. On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène introduits **en proportions stœchiométriques**. On relève la fraction molaire en ammoniac une fois l'équilibre atteint pour différentes valeurs de la pression totale.

DOCUMENT 1 – FRACTION MOLAIRES D'AMMONIAC A LA SORTIE DU RÉACTEUR



- 2.** Les réactifs ayant été introduits en proportions stœchiométriques, quelle relation relie à chaque instant les fractions molaires x_{H_2} et x_{N_2} ?
- 3.** En utilisant les résultats expérimentaux reportés sur le document 1, estimer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 700 K. Une évaluation de l'incertitude de votre détermination est souhaitée.
- 4.** Indiquer comment évolue la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ lorsque la température augmente. En déduire si la synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique ou endothermique.

- 5.** Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température T , à la pression P , contenant du diazote $N_{2(g)}$, du dihydrogène $H_{2(g)}$ et de l'ammoniac $NH_{3(g)}$. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

- 6.** Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot} , de la pression P et de la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.

Indiquer en justifiant la réponse comment évolue le quotient de réaction Q_r après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **5**.

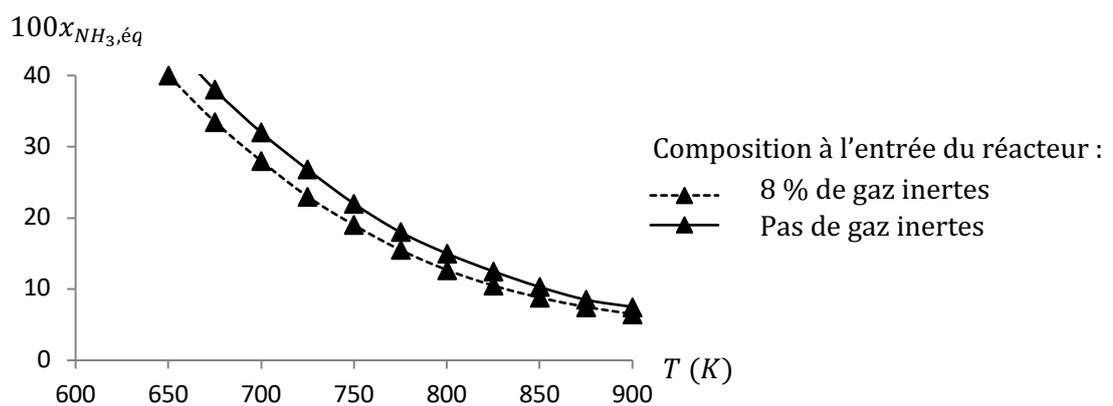
Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisé lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE À L'ENTRÉE DU RÉACTEUR

| | |
|------------------------|-------------------|
| Dihydrogène $H_{2(g)}$ | $x_{H_2} = 0,69$ |
| Diazote $N_{2(g)}$ | $x_{N_2} = 0,23$ |
| Argon $Ar_{(g)}$ | $x_{Ar} = 0,02$ |
| Méthane $CH_{4(g)}$ | $x_{CH_4} = 0,06$ |

DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU RÉACTEUR À $P = 20 \text{ MPa}$



- 7.** Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

- 8.** Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

III) Vol de méthylamine...



Dans l'épisode 5 de la cinquième saison de Breaking Bad, Walter et Jesse veulent dérober de la méthylamine CH_3NH_2 (qui est en fait une solution aqueuse de méthylamine à 40,0% en masse, de densité $d = 0,897$, $M_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en siphonnant une partie du contenu de la citerne d'un train. Ils prélèvent ainsi 3785 L sur les 91000 L que contient la citerne. Pour éviter que l'on ne se rende compte du vol lors de la pesée des wagons à l'arrivée du train, ils décident de remplacer le volume de solution volée par un volume d'eau pure, de telle sorte que la masse de la citerne reste inchangée.

Déterminer le pourcentage massique de la méthylamine dans la solution se trouvant dans la citerne à l'arrivée du train...