

PCSI 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

I) À propos des alcalino-terreux

1) Béryllium ($Z = 4$) : $1s^2 2s^2$

Magnésium ($Z = 12$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

N.B. Les trois premières périodes du tableau périodique doivent être connues par cœur.

Les électrons de valence sont ceux de la couche n la plus élevée, donc ceux de l'orbitale atomique $2s$ pour Be, et ceux de l'orbitale atomique $3s$ pour Mg :

Be et Mg possèdent deux électrons de valence.

La fluorine

2) On connaît la configuration électronique de l'argon ($Z = 18 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Le calcium ($Z = 20$) a donc deux électrons supplémentaires. Comme c'est un élément alcalino-terreux, il est situé dans la deuxième colonne du tableau périodique, soit la deuxième colonne du bloc s . Cela signifie que sa configuration électronique se termine par ns^2 , comme tous les alcalino-terreux. Donc :

Calcium ($Z = 20$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

3) Le fluor est situé (période 2, colonne 17) dans la classification périodique, donc beaucoup plus à droite, et plus haut que le calcium, qui est situé (période 4, colonne 2). On en déduit que le fluor est **beaucoup plus électronégatif** que le calcium. On en déduit :

La liaison chimique dans la fluorine est la liaison ionique.

4) Une liaison ionique est modélisée comme une attraction entre anions et cations.

Ainsi, dans la fluorine, le calcium, moins électronégatif que le fluor, aura **cédé ses deux électrons de valence** et se trouvera sous forme de cations Ca^{2+} .

Le fluor a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$. Il ne peut donc capter qu'un seul électron pour saturer ses OA $2p$ et devenir ainsi l'anion F^- .

La fluorine est donc modélisée comme un empilement de cations Ca^{2+} et d'anions F^- . Par électroneutralité de la matière, il y a nécessairement deux fois plus d'ions F^- que d'ions Ca^{2+} . Comme p et q sont les deux entiers les plus petits possibles pour exprimer cette proportion, on en déduit : $p = 1$ et $q = 2$:

La formule brute de la fluorine est CaF_2 .

Dosage d'une solution de nigari

5) Le facteur de dilution est le facteur par lequel on souhaite diviser la concentration de la solution mère. Par exemple, pour la solution S_1 : $C_1 = \frac{C_0}{10}$.

Ainsi, pour préparer 50 mL de solution 1, on utilise une fiole jaugée de volume $V_f = 50$ mL et il faut

prélever un volume V_p de solution mère tel que : $C_1 = \frac{C_0 V_p}{V_f}$.

On en déduit :

$$V_p = V_f \times \frac{C_1}{C_0} = \frac{V_f}{10} = 5 \text{ mL}$$

D'où le protocole :

- On prélève la solution mère avec une pipette jaugée de 5 mL préalablement rincée avec un peu de solution mère.
- On introduit ce prélèvement dans une fiole jaugée de 50 mL, préalablement rincée avec de l'eau distillée.
- On ajoute de l'eau distillée dans la fiole, en s'arrêtant nettement avant le trait de jauge. On agite pour uniformiser.
- On réalise la mise au trait avec de l'eau distillée. On agite une dernière fois pour uniformiser.

6) Une cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques parallèles en platine platiné, plongeant dans la solution étudiée. Ces deux plaques sont reliées aux deux bornes d'un ohm-mètre, qui mesure la résistance R , donc la conductance $G = \frac{1}{R}$ de la cellule.

7) La loi de Kohlrausch stipule que la conductivité d'une solution aqueuse est la somme des conductivités dues à chacun des ions A_j qu'elle contient :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } j} (\lambda_j \times [A_j])$$

... où λ_j désigne la conductivité molaire de l'ion A_j (ou massique, si on choisit d'utiliser les concentrations en masse des ions).

En appliquant cette relation à une solution de MgCl_2 de concentration C_i , qui contient $[\text{Mg}^{2+}] = C_i$ et $[\text{Cl}^-] = 2C_i$, on obtient la conductivité de la solution S_i :

$$\sigma_i = \lambda_{\text{Mg}^{2+}} C_i + \lambda_{\text{Cl}^-} (2C_i) = (\lambda_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot C_i$$

Enfin, on rappelle que la conductance et la conductivité sont proportionnelles selon le facteur appelé constante de cellule \mathcal{C} : $\sigma_i = \mathcal{C} \cdot G_i$.

Donc finalement :

$$G_i = \frac{\sigma_i}{\mathcal{C}} = \frac{(\lambda_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-})}{\mathcal{C}} \cdot C_i = \Lambda \cdot C_i$$

Conclusion : il y a bien une relation de proportionnalité $G_i = \Lambda \cdot C_i$ avec $\Lambda = \frac{(\lambda_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-})}{\mathcal{C}}$, à condition que les concentrations soient assez faibles pour que les valeurs de λ_i soient constantes.

8) On calcule le rapport $\frac{G_i}{C_i}$ pour chacune des solutions proposées, sachant que $C_i = \frac{C_0}{F_i}$, où F_i est le facteur de dilution.

N.B. Il est plus simple de raisonner en concentrations *en masse* dans ce problème. Ainsi : $C_0 = 8,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et les valeurs de Λ trouvées sont en $\text{mS} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$.

Mais on pouvait aussi calculer les concentrations *en quantité de matière* en divisant la valeur précédente par la masse molaire, pour trouver : $C_0 = 8,3945 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Λ est alors en $\text{mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les différentes valeurs de Λ trouvées figurent dans le tableau ci-dessous (avec les deux systèmes d'unité qu'on pouvait choisir).

Attention à garder un grand nombre de chiffres dans vos résultats numériques pour être sûr de ne pas perdre d'information ! Sinon, vous dégradez par votre traitement la qualité des mesures que les instruments nous avaient permis d'avoir ! On saura quels chiffres étaient significatifs après évaluation de l'incertitude.

solution	facteur dilution Fi	conductance Gi mS	concentration Ci en masse g/L	concentration Ci en q. de mat. mol/L	Lambda en masse mS.L/g	Lambda en q. de mat. mS.L/mol
1	10	2,184	0,800	0,0083945	2,73000	260,169
2	20	1,108	0,400	0,0041973	2,77000	263,981
3	40	0,55	0,200	0,0020986	2,75000	262,075
4	50	0,444	0,160	0,0016789	2,77500	264,458
5	100	0,219	0,080	0,0008395	2,73750	260,884
				moyenne	2,7525	262,31
				écart-type	0,0197	1,88
				inc-moy	0,0088	0,84

Grâce à la fonction statistique de sa calculatrice, on détermine la valeur moyenne $\bar{\Lambda}$, ainsi que l'écart-type $u(\Lambda)$. Comme il y a 5 valeurs dans l'échantillon, on en déduit l'incertitude sur la moyenne par :

$$u(\bar{\Lambda}) = \frac{u(\Lambda)}{\sqrt{5}}.$$

Conclusion :

<p>en masse : $\Lambda = 2,725 \text{ mS}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$; $u(\Lambda) = 0,0088 \text{ mS}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ou en quantité de matière : $\Lambda = 262,31 \text{ mS}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$; $u(\Lambda) = 0,84 \text{ mS}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$</p>

9) La valeur de Λ qu'on a déterminée par l'étalonnage précédent permet de déduire la concentration C_S de la mesure de G par :

$$C_S = \frac{G}{\Lambda}$$

Comme la solution commerciale a été diluée 400 fois, on en déduit :

$$C = 400 \cdot C_S = 400 \frac{G}{\Lambda}$$

Si on a raisonné avec les concentrations en masse, on a en outre :

$$C = \frac{m}{V}$$

... on en tire :

$m = CV = 400 \frac{GV}{\Lambda} = 15,441 \text{ g}$

Si on a raisonné avec les concentrations en quantité de matière, on écrit :

$$C = \frac{m}{MV}$$

... on retrouve bien sûr le même résultat :

$$m = CVM = 400 \frac{GVM}{\Lambda} = 15,441 \text{ g}$$

Remarque : Il était plus adroit de raisonner avec les concentrations en masse car on s'aperçoit qu'on n'avait pas besoin de la masse molaire (on l'introduit pour calculer les concentrations en quantité de matière... puis elle s'élimine dans ce dernier calcul quand on repasse à la masse !).

10) On détermine tout d'abord l'incertitude-type sur G en appliquant les spécifications :

Précision :

$$P(G) = \left(\frac{0,2}{100} G + 0,003 \right) \text{ mS} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mS}$$

D'où l'incertitude-type :

$$u(G) = \frac{P(G)}{\sqrt{3}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mS}$$

Dans l'expression littérale $m = 400 \frac{GV}{\Lambda}$, l'incertitude porte sur G et Λ . On utilise donc la formule de composition des incertitudes pour un quotient :

$$\frac{u(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{u(G)}{G}\right)^2 + \left(\frac{u(\Lambda)}{\Lambda}\right)^2} = 0,45\%$$

$$u(m) = 0,070 \text{ g}$$

Conclusion :

D'après l'expérience réalisée, l'échantillon contient une masse $m = (15,441 \pm 0,070) \text{ g}$ de MgCl_2 .

11) On calcule l'écart normalisé (z-score) entre notre valeur et celle figurant sur l'étiquette :

$$z = \frac{15,6 - 15,441}{0,070} = 2,3$$

$z > 2$: on ne peut donc pas confirmer que la quantité du flacon est 15,600 g.

Remarque : trouver $z > 2$ indique qu'on a plus de 95% de chances d'avoir raison en rejetant la valeur 15,600 g du fabricant. Ici, la quantité de MgCl_2 est d'environ 1% inférieure à la quantité annoncée ; toutefois, la législation prévoit toujours une certaine tolérance de quelques % entre les valeurs inscrites sur les emballages et les valeurs réelles. Ce fabricant de nigari n'est donc pas forcément dans l'illégalité !

Un élixir radioactif

12) Il s'agit de Marie Curie.

13) K. Barry Sharpless a eu son deuxième prix Nobel en 2022.

14) Le nombre 226 ou 228 distinguant les isotopes est le nombre de masse A , soit le nombre total de nucléons (protons + neutrons).

Or l'élément radium est défini par son numéro atomique $Z = 88$ qui est le nombre de protons dans le noyau de tous les isotopes, donc :

Un noyau de ^{226}Ra possède $Z = 88$ protons et $N = A - Z = 138$ neutrons.
Un noyau de ^{228}Ra possède $Z = 88$ protons et $N = A - Z = 140$ neutrons.

15) On calcule tout d'abord la masse molaire moyenne du radium **dans cet échantillon** compte tenu de l'abondance 50%-50%:

$$M(\text{Ra})_{\text{elixir}} = 0,5M(^{226}\text{Ra}) + 0,5M(^{228}\text{Ra})$$

Or la masse molaire d'un isotope est sensiblement égal à son nombre de masse en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ près, donc $M(^{226}\text{Ra}) = 226,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(^{228}\text{Ra}) = 228,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'où :

$$M(\text{Ra})_{\text{elixir}} = 227,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On en déduit la quantité de matière :

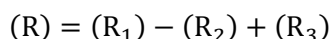
$$n = \frac{m}{M(\text{Ra})_{\text{elixir}}} = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

Un flacon contenait environ $4,4 \cdot 10^{-9}$ mol de radium.

Remarque : on a supposé que l'abondance indiquée était une abondance en nombre d'atomes. S'il s'agissait d'une abondance massique, alors on aurait calculé n par $\frac{0,5m}{M(^{226}\text{Ra})} + \frac{0,5m}{M(^{228}\text{Ra})}$. On trouve quasiment le même résultat car les deux isotopes ont des masses molaires très proches.

Un flash lumineux

16) On constate que l'équation (R) s'obtient par la combinaison linéaire suivante des autres réactions :



Par conséquent :

$$K^\circ = \frac{K_1^\circ K_3^\circ}{K_2^\circ} = 8 \cdot 10^{+99}$$

17) On établit le tableau des quantités de matière :

	Mg(s)	O ₂ (g)	MgO(s)	N ₂ (g)
apporté	$n_{\text{Mg},0}$	$n_{\text{O}_2,0}$	0	$n_{\text{N}_2,0}$
état final	$n_{\text{Mg},0} - \xi$	$n_{\text{O}_2,0} - \frac{\xi}{2}$	ξ	$n_{\text{N}_2,0}$

(quantités de matière en mol ; ξ : avancement de la réaction)

N.B. Le diazote, présent initialement dans l'air, est une espèce inactive (ou spectatrice) car elle n'est pas concernée par la réaction. Sa quantité reste donc constante.

On calcule les quantités initiales :

$$n_{\text{Mg},0} = \frac{m_0}{M_{\text{Mg}}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{air},0} = \frac{pV}{RT} = 40,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{donc } n_{\text{O}_2,0} = x_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{air},0} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n_{\text{N}_2,0} = x_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{air},0} = 32,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On recherche tout d'abord quel est le réactif limitant : dans l'hypothèse où ce serait le magnésium, on aurait $\xi_{\text{max}} = n_{\text{Mg},0} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ mol, et si c'était le dioxygène, on aurait $\xi_{\text{max}} = 2n_{\text{O}_2,0} = 16,2 \cdot 10^{-3}$ mol. La plus petite de ces deux valeurs est donc à retenir et on conclut :

Le réactif limitant est Mg(s) et $\xi_{\text{max}} = n_{\text{Mg},0} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ mol.

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

Comme $K^\circ \gg 1$, la réaction est très favorable, on fait donc l'**hypothèse** qu'elle se produira bien jusqu'à la consommation **totale** du magnésium.

Dans ce cadre, on a rigoureusement $\xi = \xi_{\text{max}} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ mol dans l'état final, le bilan de matière donne donc la composition suivante :

	Mg(s)	O ₂ (g)	MgO(s)	N ₂ (g)
état final si réaction totale	0	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$32,3 \cdot 10^{-3}$

(quantités de matière en mol)

Il faut maintenant vérifier l'hypothèse, à savoir qu'en avançant jusqu'à ce point, le quotient réactionnel n'a pas encore atteint la valeur K° .

Pour cela, on calcule :

$$p_{O_2,f} = \frac{n_{O_2,f}RT}{V} = 0,099 \text{ bar}$$

Et on en déduit :

$$Q_f = \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{O_2,f}}{p^\circ}}} = \frac{1}{\sqrt{0,099}} = 3,2 < K^\circ$$

On a bien $Q_f < K^\circ$ si la réaction avance jusqu'à $\xi_f = \xi_{max}$: **l'hypothèse d'une réaction totale est donc validée.**

Conclusion :

L'état final de la combustion est donc un système où le magnésium a totalement disparu, qui contient le solide MgO en présence d'une phase gazeuse telle que $p_{O_2} = 0,099 \text{ bar}$, $p_{N_2} = 0,800 \text{ bar}$ et $p = p_{O_2} + p_{N_2} = 0,899 \text{ bar}$.

18) Par rapport à la question précédente, la quantité initiale de magnésium est modifiée. On a maintenant :

$$n_{Mg,0} = \frac{m_0}{M_{Mg}} = 41,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On recherche quel est le réactif limitant dans cette nouvelle situation : dans l'hypothèse où ce serait le magnésium, on aurait $\xi_{max} = n_{Mg,0} = 41,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, et si c'était le dioxygène, on aurait $\xi_{max} = 2n_{O_2,0} = 16,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La plus petite de ces deux valeurs est donc à retenir et on conclut :

Le réactif limitant est $O_{2(g)}$ et $\xi_{max} = 2n_{O_2,0} = 16,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le réactif limitant étant un gaz en mélange, on sait qu'on obtiendra nécessairement un état final d'équilibre. Comme $K^\circ \gg 1$, on fait **l'hypothèse** que la réaction sera quasi-totale, c'est-à-dire que $\xi_f \approx \xi_{max} \approx 16,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, ce qui donne la composition suivante

	Mg(s)	O _{2(g)}	MgO(s)	N _{2(g)}
état final si réaction quasi-totale	$25,0 \cdot 10^{-3}$	ϵ (traces)	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$32,3 \cdot 10^{-3}$
	<i>(quantités de matière en mol)</i>			

Pour vérifier l'hypothèse, on doit calculer la quantité restante de $O_{2(g)}$ dans cet état d'équilibre chimique. Pour cela, on applique la loi de Guldberg et Waage :

$$Q_f = \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{O_2,f}}{p^\circ}}} = K^\circ$$

Donc :

$$p_{O_2,f} = \frac{1}{(K^\circ)^2} \cdot p^\circ = 1,6 \cdot 10^{-200} \text{ bar}$$

D'après la loi des gaz parfaits, on en déduit la quantité de matière :

$$n_{O_2,f} = \frac{p_{O_2,f}V}{RT} = 6,5 \cdot 10^{-202} \text{ mol}$$

Cette quantité est bien évidemment totalement négligeable devant la quantité initiale $n_{O_2,0} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: **l'hypothèse est validée.**

Conclusion :

L'état final de la combustion est donc un système à l'équilibre, où le reste du magnésium et le solide MgO sont en présence d'une phase gazeuse telle que $p_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-200}$ bar, $p \approx p_{N_2} = 0,800$ bar.

II) Étude de la synthèse industrielle de l'ammoniac

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

$$Q = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3}$$

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 $p^\circ = 1$ bar est la pression standard. Donc :

$$Q = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\circ)^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Soit K° la constante d'équilibre de la réaction, grandeur strictement positive.

Initialement, s'il n'y a pas encore d'ammoniac dans le réacteur, $p_{NH_3} = 0$, 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_{N_2} ou p_{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). En revanche, il ne modifie pas la composition de l'état final et se retrouve inchangé en fin de réaction (hormis une éventuelle dégradation, contamination, par des réactions secondaires).

2) Les nombres stœchiométriques de N_2 et 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 :

$$\frac{n_{N_2,0}}{1} = \frac{n_{H_2,0}}{3}$$

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 :

$$\text{À tout instant, } \frac{n_{N_2}}{1} = \frac{n_{H_2}}{3}$$

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

$$\text{À tout instant, } x_{N_2} = \frac{x_{H_2}}{3}$$

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° à $T = 700$ 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° .

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 le fait que pour un gaz parfait, sa pression partielle 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 $P = 10$ MPa = 100 bar

On relève sur le graphe fourni : $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,209$.

Or le mélange gazeux ne contient ici que N_2 , H_2 et 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) : $x_{\text{N}_2, \text{éq}} =$

$$\frac{x_{\text{H}_2, \text{éq}}}{3}, \text{ donc : } 4x_{\text{N}_2, \text{éq}} + x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 1, \text{ dont on tire : } x_{\text{N}_2, \text{éq}} = \frac{1 - x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}{4} = 0,19775$$

$$\text{D'où : } x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 3x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,59325$$

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

$$Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2, \text{éq}} x_{\text{H}_2, \text{éq}}^3 P^2} = \mathbf{1,058 \cdot 10^{-4}}$$

On procède de même aux trois autres pressions du document :

Pour $P = 15$ MPa = 150 bar, on relève $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,271...$ ce qui permet comme précédemment de calculer : $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,18225$; $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0,54675$, dont on tire : $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,096 \cdot 10^{-4}}$

Pour $P = 20$ MPa = 200 bar, on relève $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,320...$ ce qui permet comme précédemment de calculer : $x_{\text{N}_2, \text{éq}} = 0,170$; $x_{\text{H}_2, \text{éq}} = 0,510$, dont on tire : $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,135 \cdot 10^{-4}}$

Pour $P = 25$ MPa = 250 bar, on relève $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,370...$ 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 : $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \mathbf{1,318 \cdot 10^{-4}}$

On détermine alors la meilleure valeur de K° et son incertitude par une méthode statistique :

La moyenne des quatre valeurs obtenues donne : $\overline{K^\circ} = 1,152 \cdot 10^{-4}$

L'évaluation de l'incertitude-type de chaque valeur est : $s_{K^\circ} = 0,115 \cdot 10^{-4}$ (représente environ 10% de la valeur de K° ; 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 : $s_{\overline{K^\circ}} = \frac{s_{K^\circ}}{\sqrt{4}} = 0,058 \cdot 10^{-4}$

En conclusion, on trouve :

$$\text{À } T = 700 \text{ K, la constante d'équilibre vaut : } K^\circ = (1,152 \pm 0,058) \cdot 10^{-4}$$

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 $Q_{\text{éq}} = K^\circ = \frac{x_{\text{NH}_3,\text{éq}}^2 (p^\circ)^2}{x_{\text{N}_2,\text{éq}} x_{\text{H}_2,\text{éq}}^3 P^2}$. De ces résultats expérimentaux, on 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_{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) :

	N_2	+	3H_2	=	2NH_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 : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$, où n_{tot} est la quantité de matière

totale de gaz présents dans l'enceinte. On obtient :

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

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

On exerce alors une perturbation 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° n'est pas modifié, donc la valeur de Q va se retrouver inférieure à celle de K° : 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 : $\xi_{\text{éq}} = \frac{2n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}} = 0,486n_1$;

- en présence de 8% de gaz inertes, on lit $x_{\text{NH}_3, \text{éq}} = 0,29$; on calcule alors : $\xi_{\text{éq}} = \frac{\frac{50}{23}n_1}{1 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3, \text{éq}}}} = 0,478n_1$.

Ainsi, il semble que la quantité d'ammoniac produite soit légèrement inférieure si le mélange contient des gaz inertes. Mais la différence étant faible et soumise à une lecture peu précise sur le graphe fourni ; on va s'assurer que ce résultat est conforme avec ce qu'on peut prévoir avec la méthode de la perturbation de l'équilibre (question suivante).

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_{tot}** dans l'expression de Q ci-dessus, **ce qui entraîne une augmentation de Q** .

La température étant constante, K° n'est pas modifié, donc la valeur de Q va se retrouver supérieure à celle de K° : 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) Vol de méthylamine...

Remarque : il y avait différentes voies possibles pour résoudre cette question.

L'important est de bien rédiger votre démarche : poser le problème, créer les variables nécessaires, expliquer les étapes du raisonnement, réaliser les applications numériques, s'assurer de la validité du résultat, de la cohérence de l'ordre de grandeur trouvé...

La citerne contient initialement un volume $V_0 = 91000$ L de solution, de masse volumique ρ . La masse de cette solution est :

$$m_0 = \rho V_0.$$

Walter et Jesse volent $V_1 = 3785$ L de cette solution. Puis ils remplissent la citerne avec de l'eau de telle sorte que la masse finale de liquide retrouve la valeur $m_0 = \rho V_0$.

L'objectif de la question est de trouver la fraction massique w de méthylamine dans cette nouvelle solution, c'est-à-dire, en nommant m_{MA} la masse de méthylamine qui reste après le vol :

$$w = \frac{m_{MA}}{m_0}$$

Or la masse de méthylamine est celle qui restait dans la citerne après le vol, c'est-à-dire dans le volume $V_0 - V_1$. Comme cette solution contenait 40% en masse de méthylamine, on a :

$$m_{MA} = \frac{40}{100} \rho (V_0 - V_1)$$

Finalement :

$$w = \frac{m_{MA}}{m_0} = \frac{\frac{40}{100} \rho (V_0 - V_1)}{\rho V_0} = \frac{40}{100} \cdot \frac{(V_0 - V_1)}{V_0}$$

La fraction massique de méthylamine à l'arrivée du train vaut donc :

$$w = \frac{40}{100} \frac{V_0 - V_1}{V_0} = 0,3834 = 38,34\%$$