

Devoir surveillé n°1

Correction

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

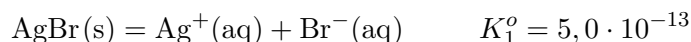
Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Masse molaire de AgBr : $M_{\text{AgBr}} = 187,772 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

I Dissolution du bromure d'argent

Dans cet exercice, on s'intéresse à la dissolution du bromure d'argent dans différentes conditions. Cette dissolution est modélisée par la transformation :



I.1 Commenter la valeur de la constante de cette réaction.

La réaction est peu avancée au vu de la valeur de la constante. On s'attend donc à un état d'équilibre mais rien n'est garanti. La rupture est possible car il y a un solide comme réactif.

I.1 Dissolution dans de l'eau pure

On considère tout d'abord la dissolution du bromure d'argent dans de l'eau pure. Pour cela, on ajoute une masse de bromure d'argent solide dans de l'eau pure avant d'agiter pendant une durée suffisante.

I.2 On introduit 0,40 mg de AgBr dans 10 L d'eau pure.

a) Déterminer la quantité de matière initiale de AgBr.

$$n_{o,\text{AgBr}} = \frac{m_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}}} = \frac{0,40 \cdot 10^{-3}}{187,772} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

b) Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

Dressons le tableau d'avancement :

	AgBr(s)	=	Ag ⁺ (aq)	+ Br ⁻ (aq)
EI	n_o		0	0
En cours : ξ	$n_o - \xi$		ξ	ξ
EF : ξ_f	$n_o - \xi_f$		ξ_f	ξ_f

c) Déterminer l'état final du système.

Exprimons le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Br}^-} a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{AgBr}}} = \frac{[\text{Br}^-][\text{Ag}^+]}{C^o} = \frac{x^2}{C^o}$$

On suppose le système à l'équilibre lors de l'état final. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,eq} = \frac{x_{eq}^2}{C^o}$$

On a donc :

$$x_{eq} = C^o \sqrt{K^o} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et donc :

$$\xi_{eq} = x_{eq} V = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On remarque alors qu'il reste une quantité négative de AgBr. Cela n'est pas possible, l'hypothèse d'équilibre est fautive. La réaction est donc totale, il y a rupture d'équilibre. On a donc :

$$\xi_f = \xi_{max} = n_{o,\text{AgBr}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

A l'état final, il n'y a donc plus de AgBr. Et on a :

$$n_{f,\text{Ag}^+} = n_{f,\text{Br}^-} = \xi_{max} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

I.3 Déterminer la masse maximale de bromure d'argent que l'on peut dissoudre dans 10 L d'eau pure.

On considère le bromure d'argent en excès puisqu'on veut la quantité maximale que l'on peut dissoudre. Alors on a un état final à l'équilibre et d'après les calculs précédents :

$$\xi_f = \xi_{eq} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On peut donc dissoudre au maximum la masse :

$$m_{max} = \xi_{eq} M_{\text{AgBr}} = 1,3 \text{ mg}$$

I.4 En déduire alors le graphe $[\text{Ag}^+]_f = f(m_{o,\text{AgBr}})$ où $[\text{Ag}^+]_f$ est la concentration de Ag^+ en phase aqueuse à l'état final et $m_{o,\text{AgBr}}$ est la masse initiale introduite de AgBr.

Il y a donc deux cas :

— Si $m_{o,\text{AgBr}} < m_{max}$ alors il y a rupture d'équilibre. On a :

$$[\text{Ag}^+]_f = \frac{m_{o,\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}} V}$$

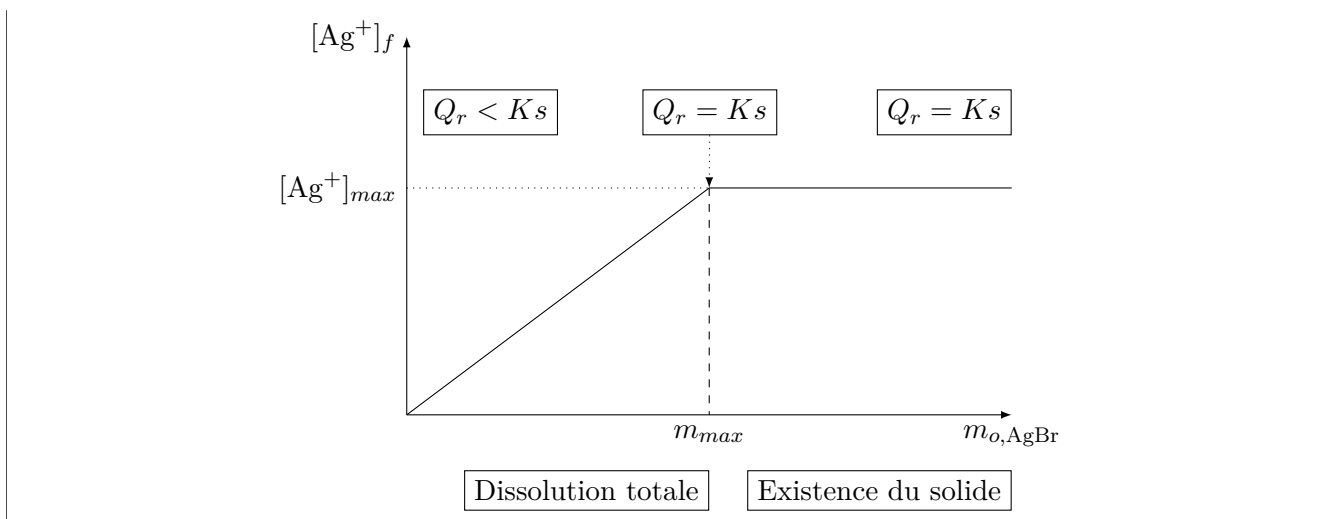
C'est donc une portion linéaire.

— Si $m_{o,\text{AgBr}} > m_{max}$ alors il y a équilibre. On a :

$$[\text{Ag}^+]_f = x_{eq} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

? C'est donc un plateau.

On peut tracer :



I.2 Dissolution dans une solution de bromure de sodium

On considère maintenant la dissolution du bromure d'argent dans 10 L de solution de bromure de sodium à $C_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

I.5 Prévoir qualitativement si la masse maximale de bromure d'argent sera plus grande ou plus petite qu'à la question 1.

La solution dans laquelle on veut dissoudre le bromure d'argent contient déjà un produit. Ainsi l'équilibre sera déplacé en sens indirect. La masse maximale sera plus faible.

I.6 Déterminer cette masse maximale.

On a toujours, en considérant le solide en excès et donc l'équilibre atteint :

$$K^o = \frac{[Br^-][Ag^+]}{C^o2}$$

Mais dans ce cas, on n'oublie pas de considérer la concentration initiale en bromure et donc :

$$K^o = \frac{x_{eq}(C_o + x_{eq})}{C^o2}$$

La résolution à la calculatrice donne :

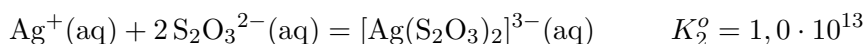
$$x_{eq} = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$m_{max,2} = M_{AgBr}x_{eq}V = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

I.3 Dissolution aidée par une réaction de complexation

Les ions argent peuvent former avec les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ un complexe soluble dans l'eau selon la réaction :



On considère dans cette partie la dissolution de bromure d'argent $AgBr$ dans 10 L d'une solution de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}$; $2Na^+$) à la concentration initiale de $C_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion thiosulfate.

Aucune information supplémentaire sur la chimie des complexes n'est à connaître pour résoudre cette partie.

I.7 Déterminer l'équation de la réaction de dissolution du bromure d'argent en présence d'ion thiosulfate et déterminer sa constante thermodynamique.

On peut faire la somme des réactions 1 et 2. On a donc :



Par composition de réaction, on a :

$$K_3^o = K_1^o K_2^o = 5,0$$

I.8 Justifier que l'on puisse négliger la dissolution du bromure d'argent sous forme Ag^+ dans ce système.

Au vu des valeurs des constantes de réaction permettant la dissolution, à savoir les réactions 1 et 3, on voit que la 3 est bien plus favorable que la 1. On peut donc négliger la dissolution par la réaction 1. Il n'y a donc quasiment pas d'ion Ag^+ en solution.

I.9 En déduire la masse maximale de de bromure d'argent que l'on peut dissoudre dans ce cas.

A nouveau, on considère le solide en excès. Le système est donc à l'équilibre de la réaction 3. On a alors :

$$\begin{aligned} K_3^o &= Q_{3,eq} \\ &= \frac{[\text{Br}^-][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \\ &= \frac{x_{eq}^2}{(C_o - 2x_{eq})^2} \end{aligned}$$

On résout à la calculatrice et on trouve :

$$x_{eq} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$m_{max,3} = M_{\text{AgBr}} x_{eq} V = 0,77 \text{ g}$$

I.10 Préciser qualitativement l'évolution de cette masse maximale lorsque l'on augmente la concentration initiale en ion thiosulfate.

On ajoute un réactif sous forme de soluté. L'équilibre est donc déplacé en sens direct.

II Etude du silicium

On considère l'élément silicium qui comporte trois isotopes stables dont les caractéristiques sont données ci-après. La masse molaire moyenne du silicium est de $M_{\text{Si}} = 28,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Isotope	$^{28}_{14}\text{Si}$	$^{29}_{14}\text{Si}$	$^{30}_{14}\text{Si}$
Masse atomique (u)	27,9769265325	28,976494700	?
Abondance relative	92,223	4,685	3,092

II.1 Donner la composition des atomes associés aux isotopes du silicium.

Isotope	$^{28}_{14}\text{Si}$	$^{29}_{14}\text{Si}$	$^{30}_{14}\text{Si}$
Protons	14	14	14
Neutrons	14	15	16
Electrons	14	14	14

II.2 Déterminer la masse atomique de l'isotope $^{30}_{14}\text{Si}$.

On a par définition de la masse molaire moyenne :

$$M_{Si} = M_{14}^{28}Si \cdot \%_{14}^{28}Si + M_{14}^{29}Si \cdot \%_{14}^{29}Si + M_{14}^{30}Si \cdot \%_{14}^{30}Si$$

On en déduit donc :

$$M_{14}^{30}Si = \frac{M_{Si} - M_{14}^{28}Si \cdot \%_{14}^{28}Si - M_{14}^{29}Si \cdot \%_{14}^{29}Si}{\%_{14}^{30}Si}$$

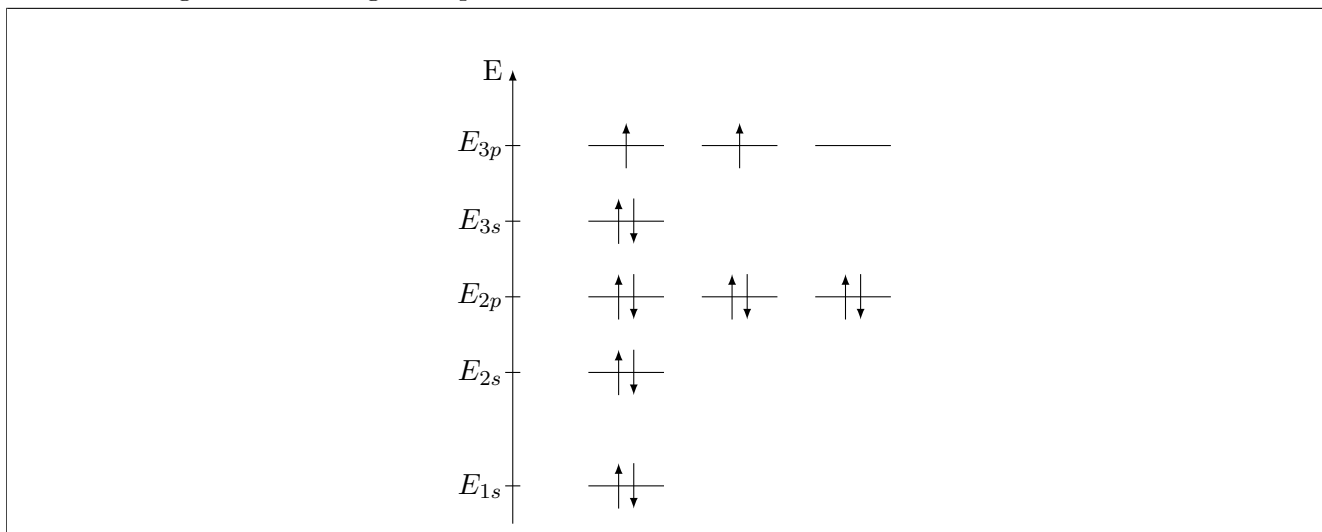
Finalement :

$$m_{14}^{30}Si = \frac{M_{14}^{30}Si}{\mathcal{N}_A} = \frac{M_{Si} - M_{14}^{28}Si \cdot \%_{14}^{28}Si - M_{14}^{29}Si \cdot \%_{14}^{29}Si}{\mathcal{N}_A \cdot \%_{14}^{30}Si} = 30,11 \text{ u}$$

II.3 Donner la configuration électronique de chaque isotope. Préciser les électrons de valence.

Tous les isotopes ont la même configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Les électrons de valences sont ceux des sous-couches $3s^2 3p^2$.

II.4 Donner le diagramme d'énergie rempli associé.



II.5 On considère l'ion Si^{13+} dans son état fondamental.

a) Déterminer son énergie d'ionisation, en J.

On a avec la formule pour les hydrogénoïdes :

$$E_I = E_{\infty} - E_1 = E_o Z^2 = 2,67 \cdot 10^3 \text{ eV} = 4,27 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

b) Déterminer la longueur d'onde du photon permettant l'excitation vers le niveau $n=7$.

On a :

$$\Delta E_{1 \rightarrow 7} = E_7 - E_1 = -E_o Z^2 \left(\frac{1}{7^2} - 1 \right) = 2,61 \cdot 10^3 \text{ eV} = 4,18 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

Et avec la formule de Planck :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donc :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{photon}}} = \frac{hc}{\Delta E} = 4,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

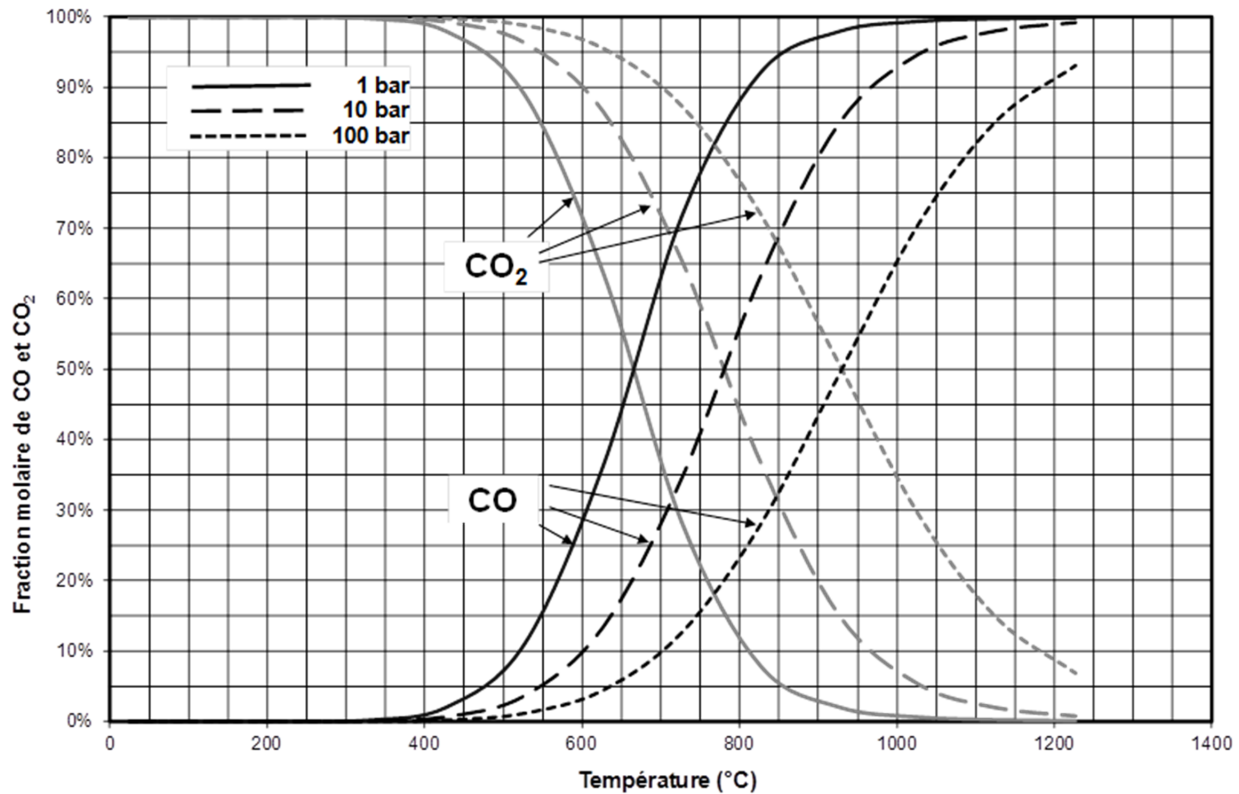
III Synthèse du monoxyde de carbone

L'une des méthodes industrielles la plus couramment employée pour synthétiser du monoxyde de carbone consiste à réaliser une médiaturation du carbone graphite avec le dioxyde de carbone gazeux selon l'équilibre

suivant, dit de Boudouard :



La synthèse consiste à injecter du dioxyde de carbone gazeux à une pression d'environ 2 bar, à une température d'environ 1 200 °C dans un réacteur préalablement vidé d'air dans lequel a été dispersé du coke (carbone solide). On donne ci-dessous le graphique des fractions molaires de CO et CO₂ en fonction de la température pour différentes pressions totales.



III.1 Retrouver par le calcul la valeur de la fraction molaire en CO du graphique pour $P = P^o$ et $T = 1\,000\text{ K}$.

Exprimons le quotient de réaction en fonction de l'avancement :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} \\ &= \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^o} \\ &= \frac{x_{\text{CO}}^2 P_{\text{tot}}}{x_{\text{CO}_2} P^o} \\ &= \frac{x_{\text{CO}}^2 P_{\text{tot}}}{(1 - x_{\text{CO}}) P^o} \end{aligned}$$

On suppose l'état d'équilibre. On a alors à l'aide de la loi d'action des masses l'équation suivante :

$$K^o = \frac{x_{\text{CO,eq}}^2 P_{\text{tot}}}{(1 - x_{\text{CO,eq}}) P^o}$$

On résout à l'aide de la calculatrice et on obtient :

$$x_{\text{CO},eq} = 0,702$$

III.2 Expliquer quelle serait la conséquence d'un ajout de gaz inerte, tel que le diazote, dans le réacteur sur le rendement, à pression P et température T constantes. Commenter le choix de vider le réacteur d'air.

Ecrivons le quotient de réaction en fonction des quantités de matière :

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}}^2 P_{tot}}{n_{\text{CO}_2} n_{tot} P^o}$$

Or ajouter du gaz inerte à pression totale constante ne modifie que n_{tot} . Ainsi, le quotient de réaction va diminuer. L'équilibre va se déplacer en sens direct. Il n'est donc pas pertinent de vider le réacteur en amont, s'il ne contient que du gaz inerte.

III.3 En vous appuyant sur le graphique, indiquer si la réaction étudiée est endothermique ou exothermique.

À pression donnée, le graphique montre que la fraction molaire en CO augmente lorsque la température augmente. L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct lorsque la température augmente. La constante d'équilibre augmente avec la température : la réaction est donc endothermique.

III.4 Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre ? Ce résultat est-il cohérent avec le graphique ?

On a toujours :

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}}^2 P_{tot}}{n_{\text{CO}_2} n_{tot} P^o}$$

Ainsi, augmenter la pression totale augmente le quotient de réaction et donc l'équilibre est déplacé en sens indirect.

III.5 Dans une enceinte fermée de volume égal à 30,0 L, maintenue à la température $T = 1,000$ K, 10,0 mol de monoxyde de carbone est introduite, après avoir fait le vide.

a) L'équilibre est-il établi ?

La seule possibilité est que la réaction se produise en sens inverse. On peut établir le tableau d'avancement (avec $\xi < 0$ attendu) :

	$\text{C}_{(s)}$	$+ \text{CO}_{2(g)}$	$=$	$2 \text{CO}_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	0	0		0	$n_{o,CO}$
En cours : ξ	$-\xi$	$-\xi$		$n_{o,CO} + 2\xi$	$n_{o,CO} + \xi$
EF : ξ_f	$-\xi_f$	$-\xi_f$		$n_{o,CO} + 2\xi_f$	$n_{o,CO} + \xi_f$

Exprimons le quotient de réaction en fonction de l'avancement et du volume :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{n_{\text{CO}}^2 P_{tot}}{n_{\text{CO}_2} n_{tot} P^o} \\ &= \frac{n_{\text{CO}}^2 RT}{n_{\text{CO}_2} V P^o} \\ &= \frac{(n_{o,CO} + 2\xi)^2 RT}{(-\xi) V P^o} \end{aligned}$$

On suppose l'équilibre établi. On peut alors appliquer la loi d'action des masses et on obtient l'équation suivante :

$$K^o = \frac{(n_{o,CO} + 2\xi_{eq})^2 RT}{(-\xi_{eq}) V P^o}$$

La résolution à la calculatrice donne :

$$\xi_{eq} = -4,21 \text{ mol}$$

L'équilibre est donc établi.

b) Déterminer les quantités de matière des différents constituants présents et la pression totale.

On a donc :

$$- n_{\text{CO}_2} = n_2 = -\xi_{eq} = 4,21 \text{ mol}$$

$$- n_{\text{CO}} = n_{o,\text{CO}} + 2\xi_{eq} = 1,58 \text{ mol}$$

La pression totale vaut :

$$P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} = 15,0 \text{ bar}$$

III.6 Dans une enceinte fermée de volume égal à 10,0 L, maintenue à la température $T = 1,000 \text{ K}$, une quantité $n_{1,o} = 0,500 \text{ mol}$ de carbone et une quantité n_2 de dioxyde de carbone sont introduites, après avoir fait le vide. Déterminer l'expression littérale de la quantité minimale $n_{2,\min}$ entraînant la rupture de l'équilibre. Faire l'application numérique.

La limite est déterminée par les deux conditions simultanées :

— L'équilibre est établi

— Le carbone est limitant

On a selon la 2e condition :

$$n_{1,o} = \xi_f$$

Et selon la 1ere condition :

$$K^o = \frac{4\xi_f^2 RT}{V' P^o (n_{2,\min} - \xi_f)}$$

On en déduit donc :

$$K^o V' P^o (n_{2,\min} - n_{1,o}) = 4n_{1,o}^2 RT$$

Finalement :

$$n_{2,\min} = \frac{4n_{1,o}^2 RT}{K^o V' P^o} + n_{1,o} = 5,54 \text{ mol}$$

FIN DE L'ÉNONCÉ