

Salah Belazreg

# CHIMIE

MPSI-PTSI-MP2I-MPI

EXERCICES  
INCONTOURNABLES

*l'intelligence*

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adptation studio Dunod

**NOUS NOUS ENGAGEONS EN FAVEUR DE L'ENVIRONNEMENT :**



Nos livres sont imprimés sur des papiers certifiés pour réduire notre impact sur l'environnement.



Le format de nos ouvrages est pensé afin d'optimiser l'utilisation du papier.



Depuis plus de 30 ans, nous imprimons 70 % de nos livres en France et 25 % en Europe et nous mettons tout en œuvre pour augmenter cet engagement auprès des imprimeurs français.



Nous limitons l'utilisation du plastique sur nos ouvrages (film sur les couvertures et les livres).

© Dunod, 2023

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-085611-4

# Table des matières

## Partie 1

Constitution et transformation de la matière

- |  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Transformation de la matière</b>               | <b>3</b>  |
| <b>2. Évolution temporelle d'un système chimique</b> | <b>23</b> |

## Partie 2

Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques

- |  |           |
|--|-----------|
| <b>3. Structure des entités chimiques</b>                                      | <b>49</b> |
| <b>4. Relations structure des entités- Propriétés physiques macroscopiques</b> | <b>79</b> |

## Partie 3

Structure et propriétés physiques des solides

- |   |            |
|---|------------|
| <b>5. Modèle du cristal parfait</b>         | <b>91</b>  |
| <b>6. Les métaux</b>                        | <b>97</b>  |
| <b>7. Solides covalents et moléculaires</b> | <b>109</b> |
| <b>8. Solides ioniques</b>                  | <b>119</b> |

## Partie 4

Transformations chimiques en solution aqueuse

- |   |            |
|---|------------|
| <b>9. Réactions acido-basiques</b>                      | <b>135</b> |
| <b>10. Réactions de dissolution ou de précipitation</b> | <b>155</b> |
| <b>11. Réactions d'oxydoréduction</b>                   | <b>169</b> |
| <b>12. Diagrammes potentiel-pH</b>                      | <b>175</b> |

## Partie 5

Mesures de grandeurs en chimie

**13. Dosages par étalonnage**

**207**

**14. Dosages par titrage**

**219**

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

Partie 1

# Constitution et transformation de la matière

# Plan

<b>1. Transformation de la matière</b>	<b>3</b>
1.1 : Savoir exprimer une constante d'équilibre	3
1.2 : Calculer un coefficient de dissociation	5
1.3 : Prédire le sens d'évolution d'un système	6
1.4 : Variables d'avancement d'une réaction en phase gazeuse	11
1.5 : Calcul d'une constante d'équilibre	14
1.6 : Équilibre chimique en phase gazeuse	16
1.7 : Synthèse du dichlore	18
<b>2. Évolution temporelle d'un système chimique</b>	<b>23</b>
2.1 : Les essentiels pour démarrer	23
2.2 : Réactions d'ordres 1 et 2	27
2.3 : Détermination de l'ordre d'une réaction	31
2.4 : Cinétique de la saponification du formiate d'éthyle	32
2.5 : Énergie d'activation	34
2.6 : Étude d'une cinétique de la réaction d'oxydation entre les ions ferriques et les ions stanneux	35
2.7 : Cinétique en phase gazeuse	38
2.8 : Cinétique d'une réaction nucléaire spontanée – Désintégration du radium	41
2.9 : Datation au carbone 14	43
2.10 : Le noyau produit est radioactif – Désintégrations successives	45

# Transformation de la matière

1

## Exercice 1.1 : Savoir exprimer une constante d'équilibre

Donner l'expression de la constante d'équilibre pour chacun des équilibres suivants :

- $$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$$
- $$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$$
- $$\text{CaS}_{(s)} + 3\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons 4\text{CaO}_{(s)} + 4\text{SO}_{2(g)}$$
- $$3\text{Fe}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$$

### Analyse du problème

Rappels :

$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  : pression de référence.

$a_{\text{solide}} = 1$  ;  $a_{\text{solvant}} = 1$

### Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

Expression

Soit l'équilibre :  $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_i A_i + \dots \rightleftharpoons \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots + \alpha'_i A'_i + \dots$

la constante d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$K(T) = \frac{\prod_i a_i^{\alpha'_i}}{\prod_i a_i^{\alpha_i}} = \prod_i a_i^{\alpha_i} : \text{L.A.M (loi d'action de masse)}$$

$K(T)$  ne dépend que de la température.

### Activité $a_i$ d'une espèce physico-chimique

L'activité  $a_i$  est une grandeur sans dimension : elle est caractéristique d'un constituant  $i$  dans un mélange. On distinguera les différents cas :

Gaz parfait

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_i : \text{pression partielle du constituant } i \\ P^0 : \text{pression de référence (état standard)} \\ P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right.$$

**Remarque :** dans les réactions chimiques, les gaz sont toujours assimilés à des gaz parfaits.

- Liquide ou solide pur

$$a = 1$$

- Espèces en solution diluée : c'est le cas des équilibres en solutions aqueuses (le solvant est en large excès et tend donc vers le liquide pur) :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

Les espèces dissoutes étant en faibles concentrations,  $C_i \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$a_i = \frac{C_i}{C^0} \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_i : \text{concentration de l'espèce } i \text{ en mol.L}^{-1} \\ C^0 : \text{concentration de référence ; } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

- Solutions liquides

Dans le cas d'un équilibre homogène liquide, aucun constituant ne joue le rôle de solvant.

$$a_i = x_i \quad \text{où } x_i \text{ représente la fraction molaire du constituant } i$$

**Remarque :** dans le cas d'une phase gazeuse, on peut utiliser les pressions partielles.

La pression partielle du constituant  $i$  est par définition :  $P_i = n_i \frac{RT}{V}$ , si le gaz est décrit par la loi des gaz parfaits.

$P_i$  : pression du constituant  $i$  qu'il exercerait sur les parois du récipient de volume  $V$  s'il occupait seul le récipient.

### Loi de Dalton

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles de tous les gaz occupant le récipient de volume  $V$  :

$$P = \sum_i P_i = \left( \sum_i n_i \right) \times \frac{RT}{V} \quad \text{avec} \quad \sum_i n_i = n \text{ et } P_i = x_i P$$



Par application de la loi d'action de masse, il vient :

$$1. \quad K^0 = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})(a_{\text{CO}})}{(a_{\text{CO}_2})(a_{\text{H}_2})} = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

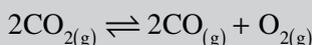
$$2. \quad K^0 = \frac{(a_{\text{NO}_2})^2}{(a_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P^0}\right)} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P^0 \times P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$3. K^0 = \frac{(a_{\text{SO}_2})^4 (a_{\text{CaO}})^4}{(a_{\text{CaSO}_4})^3 (a_{\text{CaS}})^1} = \left( \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0} \right)^4 = P_{\text{SO}_2}^4$$

$$4. K^0 = \frac{(a_{\text{H}_2})^4 (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{(a_{\text{Fe}})^3 (a_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{\left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right)^4}{\left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0} \right)^4} = \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4$$

### Exercice 1.2 : Calculer un coefficient de dissociation

Calculer à la température  $T = 2\,500\text{ K}$  le coefficient de dissociation  $\alpha$  du dioxyde de carbone. Le bilan de la réaction de dissociation s'écrit :



*Données :*

À la température  $T = 2\,500\text{ K}$  et sous la pression atmosphérique,  $1,0\text{ L}$  du mélange gazeux a une masse de  $0,20\text{ g}$ .

Le volume molaire des gaz à  $T_0 = 273\text{ K}$  :  $V_0 = 22,4\text{ L}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

### Analyse du problème

Cet exercice ne présente aucune difficulté, à priori. Il vous permet de retravailler les définitions du cours et d'appliquer les lois essentielles à sa résolution.

### Cadre d'étude

L'étude se réduit au calcul d'un coefficient de dissociation du dioxyde de carbone.

Le bilan de la réaction de dissociation étant donné, il suffit de dresser le tableau d'avancement de la réaction avec le bon paramètre.

### Qu'est-ce qu'un coefficient de dissociation ?

Le coefficient ou degré de dissociation  $\alpha$  d'un constituant A est égal au rapport du nombre de molécules de A dissociées au nombre de molécules initiales. Il représente la fraction de mole dissociée.

**Exemple :** dissociation de l'ammoniac

	Réactifs		Produits	
	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$+ 3\text{H}_{2(\text{g})}$
État				
État initial	1		0	0
À l'équilibre	$1 - \alpha$		$\frac{1}{2}\alpha$	$\frac{3}{2}\alpha$



Dressons le tableau d'avancement pour la dissociation d'une mole de dioxyde de carbone :

	Réactifs	Produits	
	$\text{CO}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$
État	Quantité de matière (en mol)		
État initial	1	0	0
À l'équilibre	$1 - \alpha$	$\alpha$	$\frac{1}{2}\alpha$

La quantité de matière totale de gaz à l'équilibre est :  $n_{\text{totale}} = 1 + \frac{1}{2}\alpha$

Déterminons le volume occupé par le mélange à la température  $T = 2\,500\text{ K}$   
D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT, \text{ soit } V = \frac{nRT}{P}$$

Pour une mole de gaz parfait, à la température  $T_0 = 273\text{ K}$  :  $P_0 V_0 = RT_0$

Donc, le volume occupé par  $n_{\text{totale}} = 1 + \frac{1}{2}\alpha$  est :

$$V = \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) \frac{2\,500}{273} \times 22,4 = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)$$

1,0 L de ce mélange a une masse de 0,20 g.

La masse du mélange gazeux et de volume  $V = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)$  est donc :

$$m = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) \times 0,2 = 44\text{ g}$$

soit :

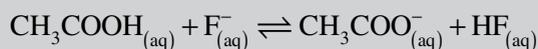
$$1 + \frac{1}{2}\alpha = \frac{44}{41} = 1,07$$

Numériquement :  $\alpha = 2(1,07 - 1) = 0,146$

Conclusion : 14,6 % de mole de dioxyde de carbone se sont dissociés dans les conditions de température et de pression indiquées.

### Exercice 1.3 : Prédire le sens d'évolution d'un système

On considère la réaction acide-base :



Elle a lieu en phase aqueuse et sa constante à la température  $T = 298\text{ K}$  est  $K^0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ .

Prévoir le sens d'évolution et calculer l'avancement volumique à l'équilibre dans les deux cas suivants :



À l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{éq}} = K^0$$

La constante  $K^0$  est appelée constante thermodynamique, ou constante d'équilibre, et ne dépend que de la température.

$$\text{Quotient de réaction à l'état initial : } Q_{r,i} = \frac{[\text{HF}]_0 [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{F}^-]_0} = 0.$$

Comme  $Q_{r,i} < K^0$ , la réaction évolue dans le sens direct.

### Avancement de la réaction

On appelle avancement de la réaction, que l'on notera par la lettre  $\xi$ , la quantité de matière d'un réactif à un instant donné telle que :

$$d\xi = \frac{1}{\alpha_i} dn_i$$

$$\text{soit : } n_{i(t)} = n_{i(t=0)} + \alpha_i \xi$$

Où  $\alpha_i$  est le coefficient stœchiométrique en valeur algébrique (avec le signe « - » pour les composés de gauche et le signe « + » pour les composés de droite) de l'entité considérée.

Au début de la réaction (à  $t = 0$ ), on a :  $\xi = 0$ .

**Remarque :** on ne sait mesurer que des variations d'avancement de réaction ; on peut donc fixer arbitrairement l'avancement  $\xi$  de la réaction à l'instant initial  $t = 0$ .

Tableau d'avancement

	Réactifs		Produits	
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{F}^-_{(\text{aq})}$		$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HF}_{(\text{aq})}$	
Avancement de la réaction (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
$\xi = 0$	$n_0$	$n_0$	0	0
$\xi_f$	$n_0 - \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	$\xi_f$	$\xi_f$

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HF}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{F}^-]_f} = \frac{\frac{\xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{\xi_f}{V_{\text{sol}}}}{\frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}}} = \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2}$$

À l'équilibre  $Q_{r,f} = K^0$ , la constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K^0 = \left( \frac{\xi_f}{n_0 - \xi_f} \right)^2$$

**Remarques :**

- La constante d'équilibre permet, en théorie, de calculer l'avancement  $\xi$  et de déterminer l'état final à l'équilibre.
- Dans le cas présent, on aurait pu dresser le tableau d'avancement avec les concentrations.



De la relation précédente, il vient :

$$\xi_f^2 = K^0 \times (n_0 - \xi_f)^2$$

En prenant les racines carrées (les grandeurs étant positives ou nulles), il vient :

$$\xi_f = \sqrt{K^0} (n_0 - \xi_f) = n_0 \sqrt{K^0} - \xi_f \sqrt{K^0}, \text{ soit } \xi_f (1 + \sqrt{K^0}) = n_0 \sqrt{K^0}$$

ou encore :

$$\xi_f = \frac{n_0 \sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}}$$

*Numériquement :*

Pour un volume de solution  $V_{\text{sol}} = 1,0 \text{ L}$

$$\xi_f = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times \sqrt{2,5 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{2,5 \cdot 10^{-2}}} \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Les concentrations à l'état final sont :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{HF}]_f = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

et

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{F}^-]_f = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

**2. État initial :**  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{HF}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quotient de réaction à l'état initial :  $Q_{r,i} = \frac{[\text{HF}]_0 [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{F}^-]_0} = 1$

Comme  $Q_{r,i} > K^0$ , la réaction se déroule dans le sens indirect.

D'où le tableau d'avancement :

	Réactifs		Produits	
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{F}^-_{(\text{aq})}$		$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HF}_{(\text{aq})}$	
Avancement de la réaction (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
$x = 0$	$n_0$	$n_0$	$n_0$	$n_0$
$x_f$	$n_0 - \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	$n_0 + \xi_f$	$n_0 + \xi_f$

Comme la réaction se déroule dans le sens indirect, le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{F}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HF}]_f} = \frac{\frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}}}{\frac{n_0 + \xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{n_0 + \xi_f}{V_{\text{sol}}}} = \frac{(n_0 - \xi_f)^2}{(n_0 + \xi_f)^2}$$

À l'équilibre  $Q_{r,f} = K^0$ , la constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K^0 = \frac{(n_0 - \xi_f)^2}{(n_0 + \xi_f)^2} = \left( \frac{n_0 - \xi_f}{n_0 + \xi_f} \right)^2$$

De la relation précédente, il vient :

$$(n_0 - \xi_f)^2 = K^0 \times (n_0 + \xi_f)^2$$

En prenant les racines carrées (les grandeurs étant positives ou nulles), il vient :

$$n_0 - \xi_f = \sqrt{K^0} (n_0 + \xi_f) = n_0 \sqrt{K^0} + \xi_f \sqrt{K^0}, \text{ soit } \xi_f (1 + \sqrt{K^0}) = n_0 (1 - \sqrt{K^0})$$

ou encore :

$$\xi_f = \frac{n_0 (1 - \sqrt{K^0})}{1 + \sqrt{K^0}}$$

*Numériquement :*

Pour un volume de solution  $V_{\text{sol}} = 1,0 \text{ L}$

$$\xi_f = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times (1 - \sqrt{2,5 \cdot 10^{-2}})}{1 + \sqrt{2,5 \cdot 10^{-2}}} \approx 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Les concentrations à l'état final sont :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{HF}]_f = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

et

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{F}^-]_f = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour cet exercice, on aurait pu introduire directement l'avancement volumique.

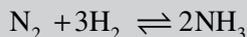
L'avancement volumique d'une réaction, que l'on note  $x$ , est défini par la relation.

$$x = \frac{n_x}{V}$$

$x$  est donc un paramètre intensif.

**Exercice 1.4 : Variables d'avancement d'une réaction en phase gazeuse**

On considère l'équilibre homogène en phase gazeuse, de constante d'équilibre  $K^0$  :



Cet équilibre est réalisé dans un récipient clos et indéformable de volume  $V = 2,0 \text{ L}$  sur un catalyseur à base de fer  $\alpha$  et à la température  $T = 723 \text{ K}$ . La pression à l'équilibre est  $P_0$ .

- On mélange  $2,0 \text{ mol}$  de diazote et  $6,0 \text{ mol}$  de dihydrogène. La pression passe de  $P_0$  à  $P_1 = 0,80 P_0$ . Calculer :
  - Les pressions partielles des différents constituants avant et après le mélange.
  - L'avancement de la réaction.
  - Le degré d'avancement de la réaction.
- On mélange à présent  $4,0 \text{ mol}$  de diazote et  $5,0 \text{ mol}$  de dihydrogène. À l'équilibre, il se forme  $1,2 \text{ mol}$  d'ammoniac. Calculer :
  - L'avancement de la réaction.
  - Le taux ou degré de conversion de chaque réactif.

**Analyse du problème**

Cet exercice nous permet d'introduire de nouvelles grandeurs :

- les pressions partielles ;
- le coefficient de dissociation ;
- le taux ou degré de conversion d'un réactif.



**1. a.** Si  $\alpha$  représente le coefficient de dissociation et  $\xi$  l'avancement de la réaction, alors :

$$\alpha = \frac{\xi}{n_0}, \text{ soit } \xi = \alpha n_0$$

	Réactifs		Produits		
	$\text{N}_{2(g)}$	$+ 3\text{H}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_{3(g)}$	
État	Quantité de matière (en mol)				Total
État initial	2,0	6,0		0	8,0
À l'équilibre	$2,0 - \xi_f$	$6,0 - 3\xi_f$		$2\xi_f$	$8,0 - 2\xi_f$

Calcul de la pression à l'état initial :

$$P_0 V = 8,0 \times RT$$

soit :

$$P_0 = \frac{8,0 \times 8,314 \times 723}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

**Pressions partielles des réactifs à l'état initial :**

Comme  $P_i = X_i P$  et  $X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$ , alors :

$$P_{N_2} = \frac{2,0}{8,0} \times P_0 = \frac{1}{4} \times P_0 \text{ et } P_{H_2} = \frac{6,0}{8,0} \times P_0 = \frac{3}{4} \times P_0$$

Numériquement :

$$P_{N_2} = 6,0 \cdot 10^6 \text{ Pa et } P_{H_2} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

**À l'état final :**

La pression  $P_1$  à l'état final est  $P_1 = 0,80 \times 2,4 \cdot 10^7 = 1,9 \cdot 10^7 \text{ Pa}$

**b. et c.** Comme :

$$P_1 V = (8,0 - 2\xi_f) \times RT$$

alors :

$$8,0 - 2\xi_f = \frac{P_1 V}{RT}$$

Numériquement :

$$8,0 - 2\xi_f = \frac{1,9 \cdot 10^7 \times 2,0 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 723} = 6,3$$

soit :

$$2\xi_f = 8,0 - 6,3 \text{ et } \xi_f = 0,85 \text{ mol}$$

Les pressions partielles des différents constituants à l'état final sont données dans le tableau ci-après :

Constituant	$N_2$	$H_2$	$NH_3$
<b>Quantité de matière à l'état final (en mol)</b>	$2,0 - 0,85 = 1,2$	$6,0 - 3 \times 0,85 = 3,5$	$2 \times 0,85 = 1,7$
<b>Pression partielle (en Pa)</b>	$\frac{1,2}{6,3} \times 1,9 \cdot 10^7$ $= 3,6 \cdot 10^6$	$\frac{3,5}{6,3} \times 1,9 \cdot 10^7$ $\approx 1,0 \cdot 10^7$	$\frac{1,7}{6,3} \times 1,9 \cdot 10^7$ $\approx 5,0 \cdot 10^6$

## 2. a. Tableau d'avancement :

	Réactifs		Produits
	$N_{2(g)}$	$+ 3H_{2(g)}$	$\rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$
État	Quantité de matière (en mol)		
État initial	4,0	5,0	0
À l'équilibre	$4,0 - \xi_f$	$5,0 - 3\xi_f$	$2\xi_f = 1,2$

Comme  $2\xi_f = 1,2$  mol, alors :  $\xi_f = 0,60$  mol

## b. Taux ou degré de conversion

Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. Pour un réactif A, le taux de conversion à la date t est :

$$\tau_{fA} = \frac{n_{0,A} - n_{t,A}}{n_{0,A}}$$

ainsi :

$$\tau_{N_2} = \frac{4,0 - 3,4}{4,0} = 0,15$$

$$\tau_{H_2} = \frac{5,0 - 3,2}{5,0} = 0,36$$

**Taux d'avancement d'une réaction**

Le taux d'avancement de réaction, noté  $\tau$ , est une grandeur sans dimension qui représente la fraction de réactifs ayant réagi par rapport à celle qui aurait disparu si la réaction était totale. Le taux ou degré d'avancement de réaction s'écrit :

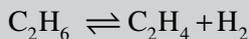
$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad \left| \begin{array}{l} \xi : \text{avancement de la réaction en mol} \\ \xi_{\max} : \text{avancement maximal de la réaction en mol} \end{array} \right.$$

Ce **taux d'avancement** peut être différent du **taux de conversion**, grandeur relative à chacun des réactifs.

Si les proportions initiales des réactifs sont différentes des proportions stœchiométriques ou non stœchiométriques, seul le taux de conversion du réactif minoritaire sera égal au taux d'avancement de réaction.

## Exercice 1.5 : Calcul d'une constante d'équilibre

On considère l'équilibre homogène en phase gazeuse, de constante d'équilibre  $K^0$  :



1. À la température  $T = 890 \text{ K}$  et sous la pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$ , on a initialement l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  seul. Le volume initial est  $V_0$  et le volume à l'équilibre thermodynamique est  $V_{\text{eq}} = 1,25 V_0$ . Calculer la constante d'équilibre  $K^0$  à la température  $T = 890 \text{ K}$ .

2. À la température  $T = 990 \text{ K}$ , le coefficient de dissociation a pour valeur  $\alpha = 0,5$ . Déterminer la valeur de la variation d'enthalpie  $\Delta H^0(T)$ .

Donnée : constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

## Analyse du problème

Cet exercice nous permet d'introduire une nouvelle grandeur, le coefficient de dissociation, les pressions partielles ainsi que la variation d'enthalpie  $\Delta H^0(T)$ .

Si  $\alpha$  représente le coefficient de dissociation et  $\xi$  l'avancement de la réaction, alors :

$$\alpha = \frac{\xi}{n_0}, \text{ soit } \xi = \alpha n_0$$



## 1. Tableau d'avancement et bilan de la quantité de matière

	Réactifs		Produits		Total
	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons$		$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
État	Quantité de matière (en mol)				
État initial	$n_0$	0	0	0	$n_0$
À l'équilibre	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$\xi = n_0\alpha$	$\xi = n_0\alpha$	$\xi = n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$
Pression partielle	$P_{i, \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})}$ $= \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_0$	$P_{i, \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}$ $= \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_0$	$P_{i, \text{H}_2(\text{g})}$ $= \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_0$		$P_0$

D'après la loi des gaz parfaits,

à l'état initial :

$$P_0 V_0 = n_0 RT, \text{ soit } n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT}$$

à l'équilibre :

$$PV = nRT, \text{ soit } n = n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{1,25P_0 V_0}{RT}$$

Ainsi, en prenant les rapports des deux équations précédentes, il vient :

$$\frac{n_0(1+\alpha)}{n_0} = 1,25$$

$$n_0(1+\alpha) = 1,25n_0$$

La résolution de l'équation précédente donne  $\alpha = 0,25$ .

Expression de la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{P_{i, C_2H_4(g)} \times P_{i, H_2(g)}}{P_{i, C_2H_6(g)} \times P^0} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P_0 \times \frac{\alpha}{1+\alpha} P_0}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_0 \times P^0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$\text{Numériquement : } K^0 = \frac{\left(\frac{1}{4}\right)^2}{\left(1-\frac{1}{4}\right)\left(1+\frac{1}{4}\right)} = \frac{\frac{1}{16}}{1-\frac{1}{16}} = \frac{1}{15} = 6,7 \cdot 10^{-2}$$

2. Pour  $\alpha = 0,5$  et à la température  $T = 990 \text{ K}$ ,

$$K^0 = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2}{\left(1-\frac{1}{2}\right)\left(1+\frac{1}{2}\right)} = \frac{\frac{1}{4}}{1-\frac{1}{4}} = \frac{1}{3} = 0,33$$

### Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

- Expression

Soit l'équilibre :  $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_i A_i + \dots \rightleftharpoons \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots + \alpha'_i A'_i + \dots$

La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$K(T) = \frac{\prod_i a_i^{\alpha'_i}}{\prod_i a_i^{\alpha_i}} = \prod_i a_i^{\alpha_i} : \text{L.A.M (loi d'action de masse)}$$

$K(T)$  ne dépend que de la température.

La loi d'action de masse (L.A.M) ne s'applique que quand l'équilibre est présent.

- Variation de  $K(T)$  avec la température – Loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2}$$

La loi de Van't Hoff donne la variation de  $K(T)$  avec la température.

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2}, \text{ soit } d \ln K(T) = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

En intégrant, il vient :

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

En supposant  $\Delta H^0(T)$  constant sur l'intervalle de température considéré,

$$[\ln K(T)]_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{R} \Delta H^0(T) \left[ -\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

soit :

$$R \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \Delta H^0(T) \times \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

et par suite :

$$\Delta H^0(T) = \frac{R \times \text{Ln} \frac{K(T_2)}{K(T_1)}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Numériquement :

$$\Delta H^0(T) = \frac{8,314 \times \text{Ln} \frac{3}{1}}{\frac{1}{15}} = \frac{8,314 \times \ln 5}{\left( \frac{1}{890} - \frac{1}{990} \right)} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 1.6 : Équilibre chimique en phase gazeuse

#### Extrait du concours commun (Albi, Alès, Douai, Nantes)

Sous la pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$  maintenue constante, à la température  $T$ , à partir d'un mélange de  $\text{HCl}_{(g)}$  et de  $\text{O}_{2(g)}$ , il se forme  $\text{Cl}_{2(g)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ .

1. Écrire l'équation bilan de la réaction avec 1 pour coefficient (nombre) stœchiométrique de  $\text{O}_2$ .
2. Les réactifs sont pris en quantités stœchiométriques (1,0 mol de  $\text{O}_2$ ). Quel est l'avancement maximum  $x_{\text{max}}$  de cette réaction ?
3. À l'équilibre, 75 % de  $\text{HCl}$  ont disparu. Déterminer l'avancement  $x_e$  de la réaction à l'équilibre.
4. Les gaz étant supposés parfaits, déterminer les pressions partielles de chacun des constituants à l'équilibre.
5. Exprimer la constante  $K^0$  de cet équilibre à la température  $T$  en fonction des pressions partielles et la calculer.

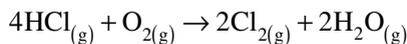
### Analyse du problème

Cet exercice permet d'approfondir les notions suivantes :

- équilibrer une équation bilan ;
- dresser le tableau d'avancement d'une réaction ;
- déterminer l'avancement maximal d'une réaction ;
- calculer des pressions partielles ;
- calculer une constante d'équilibre.



1. L'équation bilan de la réaction s'écrit :



2. Les réactifs étant dans les proportions stœchiométriques, pour 1 mol de  $\text{O}_2$  il faut donc 4 mol de HCl. D'où le tableau d'avancement suivant :

	Réactifs		Produits	
	$4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons$		$2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	
Avancement de la réaction (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
$x = 0$	4,0	1,0	0	0
A la date $t : x$	$4,0 - 4x$	$1,0 - x$	$2x$	$2x$

Une quantité de matière est une grandeur positive ou nulle, donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} 4,0 - 4x \geq 0 \\ \text{et} \\ 1,0 - x \geq 0 \end{array} \right.$$

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} x \leq 1,0 \\ \text{et} \\ x \leq 1,0 \end{array} \right.$$

La valeur de  $x_{\max}$  correspond à la plus petite valeur de l'avancement  $x$ , donc  $x_{\max} = 1,0$  mol.

3. À l'équilibre, 75 % de HCl ont disparu, donc :

$$4,0 - 4x_{\text{eq}} = \frac{25}{100} \times 4,0, \text{ soit } 4x_{\text{eq}} = 4,0 - 1,0$$

d'où :

$$x_{\text{eq}} = \frac{3}{4} = 0,75 \text{ mol}$$

4. Les gaz étant supposés parfaits, ils vérifient donc la loi des gaz parfaits, soit  $PV = nRT$ .

La pression partielle de chaque gaz s'écrit :  $P_i = n_i \frac{RT}{V}$

Avec  $n_i$  : quantité de matière du constituant  $i$ .

Comme  $x_{\text{eq}} = 0,75$  mol, alors la composition à l'équilibre est :

Constituant	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$n_{i,\text{eq}}$	$4,0 - 4 \times 0,75$ $= 1,0$ mol	$1 - 0,75$ $= 0,25$ mol	$2 \times 0,75$ $= 1,5$ mol	$2 \times 0,75$ $= 1,5$ mol

On a :  $P_i = X_i P_0$  avec  $X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$  et  $n_{\text{total}} = 4,25 \text{ mol}$

d'où le tableau donnant les pressions partielles :

Constituant	HCl <sub>(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	Cl <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
P <sub>i</sub> (en bar)	$\frac{1}{4,25} \times 1 = \frac{4}{17}$	$\frac{0,25}{4,25} \times 1 = \frac{1}{17}$	$\frac{1,5}{4,25} \times 1 = \frac{6}{17}$	$\frac{1,5}{4,25} \times 1 = \frac{6}{17}$

5. La constante d'équilibre en fonction des pressions partielles s'écrit :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^0}\right)^4 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)^1} \text{ avec } P^0 = 1 \text{ bar et les } P_i \text{ en bar}$$

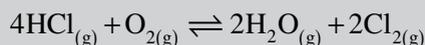
Numériquement :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{6}{17}\right)^2 \left(\frac{6}{17}\right)^2}{\left(\frac{4}{17}\right)^4 \left(\frac{1}{17}\right)^1} = 17 \times \frac{6^4}{4^4} = 86$$

### Exercice 1.7 : Synthèse du dichlore

#### Extrait CCP TSI 2012

Le dichlore peut être obtenu par oxydation du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse selon la réaction de Deacon effectuée sur catalyseur à base de chlorure cuivreux CuCl<sub>2</sub>. L'équilibre chimique qui en résulte est noté :



L'étude se fait à 773 K, sous la pression totale  $P = 1 \text{ bar}$ .

On donne  $K^0(773 \text{ K}) = 11,03$

Le mélange initial est constitué d'un mélange équimolaire en HCl<sub>(g)</sub> et O<sub>2(g)</sub>.

À l'équilibre, on définit  $x$  la fraction molaire de HCl consommé ;  $x$  représente la quantité de matière de HCl disparu à l'équilibre par rapport à la quantité de matière initiale de HCl.

- Établir un tableau d'avancement faisant intervenir  $x$ , en prenant  $n_0$  comme quantité de matière initiale pour HCl.
- Donner l'expression de  $K^0$  en fonction des pressions partielles à l'équilibre des différents constituants intervenant dans la réaction et de  $P^0$  (pression standard, égale à 1 bar).

3. En déduire la relation :

$$K^0 = \frac{x^4 P^0}{16(1-x)^4 P_{O_2}}$$

4. Déduire de l'expression précédente l'expression de  $P_{O_2}$  en fonction de  $K^0$ ,  $P^0$  et  $x$ . Cette expression de la pression partielle en  $O_2$  est notée  $P_{O_2}(1)$ .

5. En utilisant la relation entre  $P_{O_2}$  et  $P$ , la pression totale, montrer qu'à l'équilibre :

$$P_{O_2} = \frac{1 - \frac{x}{4}}{2 - \frac{x}{4}} P$$

Cette deuxième expression de la pression partielle en  $O_2$  est notée  $P_{O_2}(2)$ .

L'égalité des deux expressions de  $P_{O_2}$  donne une équation du 4<sup>e</sup> degré que l'on souhaite résoudre graphiquement.

6. À l'aide d'une calculatrice, calculer  $P_{O_2}(1)$  et  $P_{O_2}(2)$  pour  $x$  variant de 0,70 à 0,80 par pas de 0,2. Compléter le tableau suivant :

<b>x</b>	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
<b><math>P_{O_2}(1)</math> (en bar)</b>						
<b><math>P_{O_2}(2)</math> (en bar)</b>						

7. Tracer les deux courbes  $P_{O_2}(1) = f(x)$  et  $P_{O_2}(2) = g(x)$  en choisissant comme échelle 2 carreaux pour 0,02 unité de  $x$  en abscisse et 1 carreau pour 0,2 unité de pression en ordonnée.

En déduire la valeur de la fraction molaire  $x$  de  $HCl$  à l'équilibre.

## Analyse du problème



1. Tableau d'avancement :

	Réactifs		Produits	
	$4HCl_{(g)}$	$+ O_{2(g)}$	$\rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$	$+ 2Cl_{2(g)}$
Avancement de la réaction (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
$x = 0$	$n_0$	$n_0$	0	0
$x_f$	$n_0 - 4\xi$ = $n_0(1-x)$	$n_0 - \xi$ = $n_0\left(1 - \frac{x}{4}\right)$	$2\xi$ = $n_0 \frac{x}{2}$	$2\xi$ = $n_0 \frac{x}{2}$

$$\text{Avec } x = \frac{4\xi}{n_0} \text{ et } n_{\text{total}} = n_0 \left(2 - \frac{x}{4}\right) = n_0 \left(\frac{8-x}{4}\right)$$

2. La constante d'équilibre en fonction des pressions partielles a pour expression :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^0}\right)^4 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)^1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2 P^0}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}}$$

3. Comme :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n_{\text{total}}} P = \frac{n_0 \left(1 - \frac{x}{4}\right)}{n_0 \left(2 - \frac{x}{4}\right)} P = \frac{\left(1 - \frac{x}{4}\right)}{\left(2 - \frac{x}{4}\right)} P$$

alors :

$$P = \frac{\left(2 - \frac{x}{4}\right)}{\left(1 - \frac{x}{4}\right)} = \frac{8-x}{4-x} P_{\text{O}_2}$$

De plus :

$$P_{\text{HCl}} = \frac{n_0(1-x)}{n_0 \left(2 - \frac{x}{4}\right)} P = \frac{(1-x)(8-x)}{\left(2 - \frac{x}{4}\right)(4-x)} P_{\text{O}_2} = \frac{(4-4x)}{(4-x)} P_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0 \frac{x}{2}}{n_0 \left(2 - \frac{x}{4}\right)} \frac{8-x}{4-x} P_{\text{O}_2} = \frac{2x}{(4-x)} P$$

Ainsi :

$$K^0 = \frac{\left(\frac{2x}{(4-x)} P\right)^2 \left(\frac{2x}{(4-x)} P\right)^2}{\left(\frac{(4-4x)}{(4-x)} P\right)^4 P_{\text{O}_2}} P^0 = \frac{16x^4 P^0}{(4-4x)^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{x^4 P^0}{16(1-x)^4 P_{\text{O}_2}}$$

4. De l'expression précédente, il vient :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{x^4 P^0}{16(1-x)^4 K^0}$$

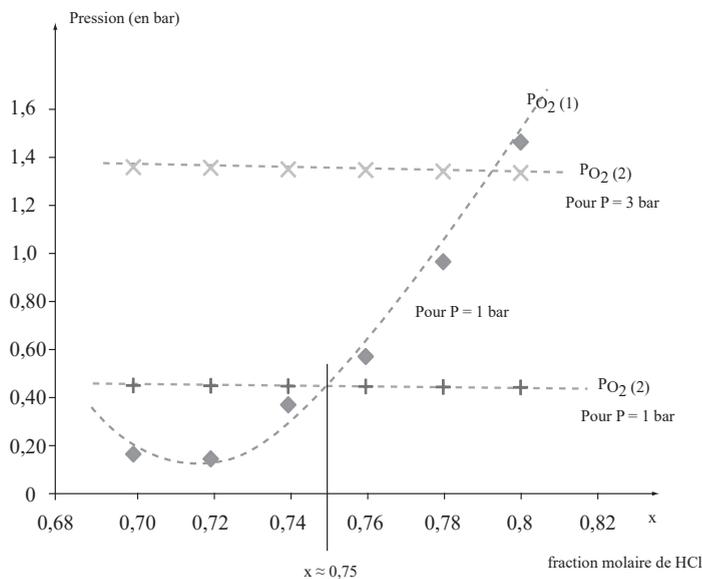
5. De la question 3 :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\left(1 - \frac{x}{4}\right)}{\left(2 - \frac{x}{4}\right)} P$$

6. Comme  $P = P^0 = 1 \text{ bar}$

x	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
$P_{\text{O}_2} (1) \text{ (en bar)}$	0,168	0,248	0,372	0,572	0,900	1,460
$P_{\text{O}_2} (2) \text{ (en bar)}$	0,452	0,451	0,449	0,448	0,446	0,444

7.



**Remarque :** lorsqu'on augmente la pression, l'équilibre se déplace dans le sens où l'on a une diminution du nombre de moles gazeuses, ici le sens direct, c'est-à-dire d'une augmentation de la valeur de  $x$ , ce qui est conforme à la loi de modération.

### Le principe de modération de Le Châtelier

La modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre intensif. Cette évolution s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, et en modère donc les effets.