

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

## 1 L'air

L'air peut être considéré comme un mélange de gaz parfaits, le diazote et le dioxygène. La fraction molaire du dioxygène dans l'air est de 20 %. A température ambiante, la pression de l'air est de 1 bar.

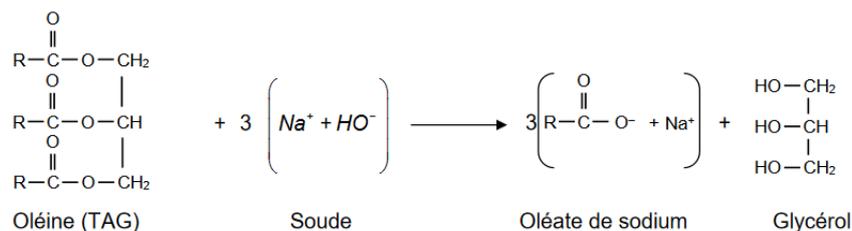
1. Que valent les fractions molaires et les pressions partielles du dioxygène et du diazote dans l'air à température ambiante ?
2. Calculer la masse volumique de l'air à température ambiante.

## 2 Synthèse d'un savon

Le savon de Marseille, constitué d'oléate de sodium, est fabriqué à partir d'huile d'olive et de soude. Le protocole de synthèse de ce savon au laboratoire est décrit ci-dessous.

- Introduire 15 mL d'huile d'olive (oléine) et 20 mL d'éthanol dans un ballon.
- Ajouter 20 mL de soude à 10 mol/L.
- Chauffer à reflux pendant 15 minutes.
- Verser le contenu du ballon dans un béccher contenant 100 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium, le précipité obtenu est l'oléate de sodium.
- Filtrer sur Büchner et récupérer le solide.
- Placer le solide à l'étuve.

On obtient ainsi 6,6 g de savon. L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :



Données :

- Densité de l'huile d'olive : 0,92
- Masse molaire de l'oléine : 884 g/mol
- Masse molaire de l'oléate de sodium : 304 g/mol

Déterminer le rendement de la synthèse.

## 3 Moteur à combustion

Lors d'un cycle de moteur de voiture, un mélange d'air et de 10  $\mu\text{L}$  d'essence est admis dans un volume de 1,5 L (cylindrée), à une pression de 2 bar et une température de 27°C. L'essence peut être assimilée à l'octane de formule  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  et de densité 0,7.

1. Écrire l'équation de la combustion de l'octane.
2. Déterminer le réactif limitant de la combustion.
3. Estimer la masse de  $\text{CO}_2$  produite en une heure par un moteur essence fonctionnant à 2000 tr/min. Un cycle moteur s'effectue en 2 tours.

## 4 Ivresse des profondeurs

Le diazote de l'air est en équilibre avec le diazote dissous dans le sang selon la réaction



La constante de cette réaction (à 20°C) vaut  $K = 6,7 \times 10^{-4}$ .

Le diazote dissous dans le sang a un effet narcotique à partir de 3 mmol/L.

La pression sous l'eau augmente d'1 bar tous les 10 m.

Déterminer la profondeur à laquelle un plongeur en bouteille commence à ressentir la narcose à l'azote (ou ivresse des profondeurs).

## 5 Vinaigre blanc

Le vinaigre blanc est une solution aqueuse d'acide acétique (acide éthanoïque)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

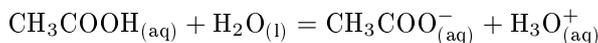
Données :

— Densité du vinaigre : 1,0

— Masse molaire de l'acide acétique : 60 g/mol

1. Calculer la concentration en acide acétique apporté  $c_0$  d'un vinaigre à 6 %.

L'acide acétique réagit avec l'eau selon la réaction :



2. En supposant la réaction totale, calculer le pH d'un vinaigre à 6 %.

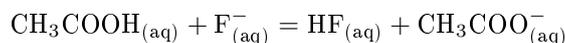
3. En réalité le pH d'un vinaigre à 6 % est de 2,4.

Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha = x/c_0$  à l'équilibre et la constante d'équilibre  $K_a$  de la réaction.

4. On dilue le vinaigre au dixième. Prévoir qualitativement dans quel sens se produit la réaction. Calculer le nouveau coefficient de dissociation  $\alpha'$  à l'équilibre.

## 6 Équilibre en solution aqueuse

L'acide acétique réagit avec l'ion fluorure selon la réaction :



La constante d'équilibre (à 25°C) de cette réaction vaut  $K = 2,5 \times 10^{-2}$ .

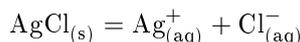
Déterminer le sens d'évolution de cette réaction et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

1.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = 0,1 \text{ mol/L}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$
2.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0,1 \text{ mol/L}$

## 7 Effet d'ion commun

Données :  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g/mol}$     $M_{\text{Cl}} = 35 \text{ g/mol}$     $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}$

L'équation de dissolution du chlorure d'argent s'écrit

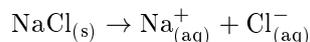


La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K_s = 10^{-10}$ .

Dans 2,0 L d'eau distillée, on ajoute 1,43 mg de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ .

1. Calculer les concentrations  $[\text{Ag}^+]$  et  $[\text{Cl}^-]$  à l'équilibre, ainsi que la masse de  $\text{AgCl}$  restant si il en reste.

On ajoute à cette solution 58 mg de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ . Le chlorure de sodium est totalement dissous selon la réaction



2. Calculer les concentrations  $[\text{Ag}^+]$  et  $[\text{Cl}^-]$  à l'équilibre, ainsi que la masse de  $\text{AgCl}$  si il en reste.

## 8 Production industrielle de chaux vive

La chaux vive, solide blanc de formule  $\text{CaO}$ , est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par calcination du calcaire  $\text{CaCO}_3$ , de masse molaire 100 g/mol, dans un four à 1000 K. On modélise cette transformation par la réaction



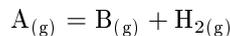
dont la constante d'équilibre à 1000 K est  $K = 0,4$ .

1. Dans une enceinte indéformable de volume 10 L, maintenue à 1000 K et initialement vide, on introduit 10 g de calcaire. Calculer les quantités de toutes les espèces chimiques à l'équilibre.
2. On réitère l'expérience dans une enceinte de volume 100 L. Calculer les quantités de toutes les espèces chimiques à l'état final.
3. Représenter l'allure du graphe de la pression finale  $P_f$  en fonction du volume  $V$  de l'enceinte.

## 9 Synthèse de l'acétone en phase gazeuse

L'acétone (nom d'usage pour la propanone  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car il a l'avantage de solubiliser de nombreuses espèces organiques et parce qu'il est miscible avec l'eau. C'est également un composé à la base de la fabrication de plastiques, de médicaments, et autres produits issus de l'industrie de synthèse.

L'une des méthodes de synthèse de l'acétone  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  (noté B) consiste à réaliser la déshydrogénation en phase gazeuse du propan-2-ol  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$  (noté A) selon la réaction (R) d'équation :



La constante de cette réaction est  $K = 3,5$  à la température  $T = 400^\circ\text{C}$ .

On considère un récipient rigide de volume  $V = 5,00$  L contenant initialement 2 mol de A, 1 mol de B et 1 mol de  $\text{H}_2$  à  $T = 400^\circ\text{C}$ .

1. Prévoir le sens d'évolution du système selon la réaction (R).

On considère un récipient rigide, de volume  $V = 5,00$  L, contenant initialement  $n_0 = 5,00$  mol de A uniquement. La température est maintenue à  $T = 400^\circ\text{C}$ .

2. Justifier que la réaction (R) conduit nécessairement à un équilibre chimique.
3. Définir le coefficient de dissociation  $\alpha$  de A.
4. Calculer le coefficient de dissociation à l'équilibre.
5. Calculer la pression dans le récipient à l'équilibre.
6. On part de cet état d'équilibre et on ajoute dans le réacteur 1 mol de diazote  $\text{N}_{2(g)}$  (gaz inerte). Prévoir le sens d'évolution du système selon la réaction (R).

On change de réacteur : on réalise maintenant cette réaction à la pression atmosphérique  $P = 1$  bar constante (et non plus à volume constant), toujours à la température  $T = 400^\circ\text{C}$ , en partant de A pur.

7. Calculer le coefficient de dissociation à l'équilibre.
8. On part de cet état d'équilibre et on ajoute dans le réacteur 1 mol de diazote  $\text{N}_{2(g)}$  (gaz inerte). Prévoir le sens d'évolution du système selon la réaction (R).

## 10 Production industrielle du dihydrogène

Actuellement, environ 50% du dihydrogène commercialisé est produit par vaporeformage du méthane présent dans le gaz naturel (contre environ 30% produit à partir d'hydrocarbures liquides, et environ 20% à partir du charbon). Le vaporeformage du méthane (en anglais steam methane reforming ou SMR) consiste à faire réagir, à haute température (700 à 1000°C) sous une pression modérée (10 à 30 bar), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) avec la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur, pour obtenir un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), mélange connu sous le nom de « gaz de synthèse ».

On s'intéresse à cette réaction en phase gazeuse, d'équation :



Sa constante d'équilibre à la température  $T = 700^\circ\text{C}$  vaut :  $K = 15,0$ . Dans un premier temps, on considère un réacteur maintenu à la température  $T$ , à l'intérieur duquel la pression est maintenue constante à  $P = 10,0$  bar.

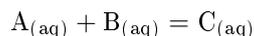
1. Le réacteur contient initialement un mélange équimolaire de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO et  $\text{H}_2$ . Prévoir le sens d'évolution du système selon la réaction (1).
2. Le réacteur contient initialement un mélange équimolaire de méthane et d'eau uniquement. Calculer le taux d'avancement  $\alpha$  à l'équilibre. On remarquera qu'il n'est pas nécessaire d'avoir à résoudre une équation de degré 4 si on pense à exprimer  $\sqrt{K}$ .

On considère maintenant une enceinte indéformable de volume  $V = 100$  L, maintenue à la température  $T$ . On introduit dans l'enceinte initialement vide, une même quantité  $n = 10$  mol de  $\text{CH}_4$  et d'eau.

3. Calculer l'avancement  $\xi$  à l'équilibre.

## 11 Réaction quantitative - réaction limitée

On étudie une réaction en solution aqueuse dont l'équation-bilan est :

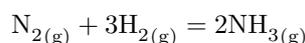


On mélange un même volume d'une solution de A de concentration  $4c$ , et d'une solution de B de concentration  $2c$ , avec  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ .

- Justifier que la réaction conduit nécessairement à un équilibre chimique.
- Déterminer les concentrations finales de toutes les espèces chimiques, dans les 3 cas suivants :  
(a)  $K = 10^{-4}$    (b)  $K = 10^4$    (c)  $K = 1$

## 12 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est principalement utilisé pour fabriquer des engrais azotés synthétiques. Le procédé Haber permet de synthétiser l'ammoniac à partir de la réaction



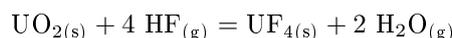
Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques dans un réacteur, à une pression  $P = 250$  bar et à une température de  $550^\circ\text{C}$  maintenues constantes. On note  $n$  quantité initiale de diazote et la  $\tau = \xi/n$  le taux d'avancement.

À l'état final, la fraction molaire en ammoniac est de 14%.

- Calculer les fractions molaires finales en diazote et en dihydrogène.
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction à  $550^\circ\text{C}$ .
- Établir l'équation vérifiée par le taux d'avancement  $\tau$  à l'équilibre, en fonction de  $P$ ,  $P^\circ$  et  $K$ .
- Écrire un programme python pour résoudre cette équation par dichotomie. Tracer numériquement le graphe de  $\tau$  en fonction de  $P$ , entre 1 et 300 bar.
- Pourquoi la synthèse industrielle de l'ammoniac est-elle réalisée à haute pression?

## 13 Fluoration du dioxyde d'uranium

On considère la réaction :



On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar. La constante d'équilibre à 700 K est égale à  $K = 6,8 \times 10^4$ . Chaque solide constitue une phase solide pure.

- Écrire un programme python pour résoudre l'équation suivante sur l'intervalle  $[0; 0,25]$ , par dichotomie.

$$\frac{2x(1-2x)}{(1-4x)^2} = \sqrt{K}$$

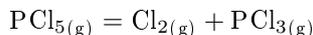
- On part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium  $UO_2$  et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Déterminer la composition finale du système.
- On part de 0,10 mol de dioxyde d'uranium  $UO_2$  et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF. Déterminer la composition finale du système.

## 14 Utilisation de la densité d'un mélange gazeux

La densité d'un mélange gazeux à la température  $T$  et à la pression  $P$  est définie comme le rapport de sa masse volumique sur la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

1. Exprimer la densité d'un mélange gazeux en fonction de sa masse molaire moyenne  $M$  et de la masse molaire de l'air  $M_{\text{air}}$ .

Le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée. En phase gazeuse, il se décompose spontanément selon la réaction



Données :  $M_{\text{P}} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$   $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$   $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$

La réaction est réalisée sous la pression  $P = 1,00 \text{ bar}$  à la température  $T = 280^\circ\text{C}$ , dans un réacteur ne contenant initialement que du  $\text{PCl}_5$ . On mesure la densité du mélange à l'équilibre :  $d = 3,83$ .

2. Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  à l'équilibre.
3. En déduire la constante d'équilibre  $K$  de la réaction à  $280^\circ\text{C}$ .

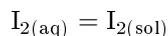
## 15 Extraction du diiode d'un antiseptique

La Bétadine<sup>®</sup> est une solution aqueuse contenant du diiode, qui lui donne une coloration jaune-brun. On souhaite extraire le diiode dissous dans la Bétadine<sup>®</sup>, à l'aide d'un solvant extracteur.

Solvant	Eau	Éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 	Cyclohexane $\text{C}_6\text{H}_{12}$    	Tétrachlorométhane $\text{CCl}_4$  
Miscibilité avec l'eau	oui	oui	non	non
Densité	1	0,79	0,78	1,59
Solubilité de $\text{I}_2$ (en g pour 100 g de solution à $25^\circ\text{C}$ )	0,033	21,4	2,7	2,6

1. Interpréter les miscibilités des différents solvants avec l'eau.
2. Interpréter les différences de solubilité du diiode dans les différents solvants.
3. Indiquer quel solvant choisir pour l'extraction.

Le diiode aqueux est en équilibre avec le diiode solvaté dans le solvant extracteur selon la réaction



dont la constante d'équilibre (appelée coefficient de partage) à température ambiante vaut  $K_p \simeq 10^3$ . On introduit 100 mL d'une solution aqueuse de diiode dans une ampoule à décanter.

4. Quel volume de solvant extracteur faut-il ajouter pour extraire 99% du diiode?