

## ■ CONSEILS A SUIVRE ; ERREURS A NE PAS COMMETTRE

1. Bien distinguer l'échelle de l'atome et celle de la mole d'atomes, ne pas confondre par exemple la masse d'un atome (odg  $10^{-26}$  kg) et celle d'une mole d'atomes (odg  $10^{-2}$  kg).
2. Un atome est toujours neutre.
3.  **Attention aux unités** des grandeurs physiques employées, en particulier dans l'équation d'état des gaz parfaits ! Il faudra veiller à utiliser les unités S.I. : pression en Pa, volume en  $m^3$ , quantité de matière en mol, température en K,  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ . Attention ! l'unité S.I. des masses molaires est le  $kg.mol^{-1}$  et non le  $g.mol^{-1}$ , qui est pourtant l'unité « naturelle » !!
4. Attention aux définitions des nombres de moles utilisés, en particulier dans les utilisations de l'équation d'état des gaz parfaits : s'agit-il du nombre de mol de gaz d'un constituant  $A_i$  donné ( $P_i V_{tot,gaz} = n_{i,gaz} RT$ ) ? du nombre total de moles de **gaz** ( $P_{tot} V_{tot,gaz} = n_{tot,gaz} RT$ ) ? du nombre total de moles ?
5. Lors de l'utilisation des **titres**, bien garder à l'esprit la relation  $\sum_i x_i = 1$  ; en particulier, dans le cas d'un mélange ne contenant que deux composés, ne pas introduire  $x_1$  et  $x_2$  mais par exemple  $x_1$  et  $1 - x_1$ . Un titre ne peut par ailleurs pas être supérieur à un, de par sa définition !
6. Dans la résolution d'un exercice faisant intervenir des **pressions partielles** (pour un mélange idéal de gaz parfaits), penser systématiquement aux **3 relations** possibles afin de choisir la plus adaptée.
7. Bien vérifier le cas traité lors de l'utilisation des **densités** ! la relation faisant intervenir les masses molaires n'est valable que pour des gaz parfaits !!
8. Il est **indispensable** de parfaitement connaître les signes des **coefficients stœchiométriques algébriques** : négatifs pour les réactifs, positifs pour les produits.
9. Il est conseillé de travailler avec des **avancements** dont **la dimension est la même** que celle de la grandeur physique utilisée pour décrire les conditions initiales (quantité de matière  $n_0$  : avancement  $\xi$  en mol ; concentration  $c_0$  : avancement volumique  $x$  en  $mol.L^{-1}$ ). Par ailleurs, si un énoncé fait intervenir de manière privilégiée (grandeur recherchée, ou connue, etc...) une grandeur de suivi de réaction (avancement, degré de dissociation, etc...), il faut directement établir le bilan-matière en fonction de cette grandeur afin de ne pas introduire d'inconnues inutiles...
10. Lors du **bilan-matière** d'une réaction chimique faisant intervenir des constituants **gazeux**, il est très souvent intéressant de faire apparaître une colonne correspondant au nombre total de moles **de gaz**.
11. Il est indispensable de prendre le temps de réfléchir au paramètre à utiliser pour effectuer un bilan-matière.
12. Lors de l'utilisation de la L.A.M., il faut être très vigilant quant à l'expression des activités ! Il faudra en particulier faire attention à bien utiliser les pressions partielles et non les concentrations en phase gaz, et  $a = 1$  pour les solides ou le solvant.
13. Il est indispensable de prendre le temps de réfléchir au paramètre à utiliser pour effectuer un bilan-matière.
14. Afin de simplifier l'écriture des constantes d'équilibre ou de quotients de réaction en présence de constituants gazeux, il est intéressant de se servir systématiquement du caractère adimensionnel des activités.
15. Attention à ne pas conclure trop hâtivement quant à l'avancement d'une réaction en fonction de la valeur de sa constante d'équilibre !



**Désigne un exercice classique, qu'il est nécessaire de savoir refaire de façon rapide et rigoureuse**



**Difficulté des techniques et outils mathématiques nécessaires**



**Difficulté d'analyse, de compréhension, prise d'initiatives**

## ■ APPLICATIONS DE COURS

### Exercice 1. Masse, masse molaire et quantité de matière



L'eau a pour formule brute  $H_2O$ . On donne :  ${}^1_1H$  et  ${}^{16}_8O$

- 1) Quelle est la masse molaire de l'eau ?
- 2) Quelle est le nombre de moles d'eau contenus dans 3,60 mL d'eau ? le nombre de molécules d'eau ?
- 3) Quelle est la quantité de matière contenue dans 1,00 kg d'eau ?
- 4) Quelle est la masse de  $5,00 \cdot 10^{-2}$  mol d'eau ?

### Exercice 2. Air dans une salle de classe



#### Données

Masse molaire de l'air	$M_{air} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	<b>Élément</b>	hydrogène	hélium	azote	oxygène
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		<b>Symbole</b>	${}^1_1H$	${}^4_2He$	${}^{14}_7N$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$					

- 1) Rappeler la composition simplifiée de l'air. On considèrera dans la suite du problème que l'air se comporte comme un gaz parfait diatomique.
- 2) Estimer la masse d'air dans une salle de classe de dimensions 12 m × 6 m × 3 m.
- 3) Estimer le nombre de molécules gazeuses dans la salle. Le résultat sera donné avec un seul chiffre significatif.

### Exercice 3. Solutions aqueuses



#### 1) Fabrication d'une solution de chlorure de sodium :

On pèse une masse  $m = 1,0$  g de chlorure de sodium NaCl solide. Ces cristaux sont placés dans une fiole jaugée de volume  $V = 100$  mL. On complète avec de l'eau distillée, le solide se dissout entièrement pour donner des ions sodium  $Na^+$  et des ions chlorure  $Cl^-$ . Calculer les concentrations des ions en solution à l'équilibre.

$$M(Na) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(Cl) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### 2) Mélange de 2 solutions

On mélange un volume  $V_1 = 10$  mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl entièrement dissous pour donner des ions sodium  $Na^+$  et des ions chlorure  $Cl^-$ , de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 20$  mL d'une solution de chlorure de potassium KCl entièrement dissous pour donner des ions sodium  $K^+$  et des ions chlorure  $Cl^-$ , de concentration  $c_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer les concentrations dans le mélange.

#### 3) Préparation de solutions diluées

On dispose d'une solution de concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en composé A. On souhaite préparer un volume  $V = 50$  mL d'une solution de A de concentration  $c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Indiquer le mode opératoire.

**Exercice 4. Paramètres de composition**  1 |  0

On considère le système constitué des composés suivants : phase liquide : eau (17 mol), éthanol (1 mol) ; phase gaz : eau (0,1 mol), éthanol (0,9 mol).

Calculer les fractions molaires et massiques de chaque constituant dans chacune des phases.

Données (masses molaires) :  $M(\text{eau}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{éth}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ ;

---

**Exercice 5. Pressions partielles**   1 ou 2 |  0

Dans un récipient indilatable de volume  $V = 3\,000 \text{ L}$ , on mélange du diazote et de l'argon dans les proportions suivantes :  $1/3$  d'argon et  $2/3$  de diazote. La pression totale est de 2 bar et la température de  $27^\circ\text{C}$ .

Déterminer les pressions partielles de chaque gaz, leur quantité de matière et la quantité totale de gaz à l'intérieur.

---

**Exercice 6. Densité**   1 |  1

1. Calculer le volume d'éthanol liquide à prélever (dans les conditions CNTP) pour en avoir 3 mol.

2. On considère un mélange gazeux de 2 mol de diazote et de 3 mol de dioxygène, calculer sa densité.

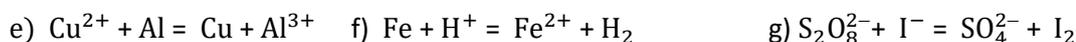
Données : éthanol  $d = 0,80$ ,  $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Composition de l'air : 20% de  $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$ .

---

**Exercice 7. Equations de conservations**   1 |  0

Ajuster les coefficients stœchiométriques des réactions suivantes :

**Exercice 8. Combustion de l'éthanol**  1 |  0**Exercice 9. Equation-bilan**   1 |  1

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  à partir du diazote  $\text{N}_2$  et du dihydrogène  $\text{H}_2$ .

2) Faire le bilan de matière pour un état d'avancement  $\xi$  lorsque les réactifs sont initialement

a) en quantités équimolaires ;    b) en proportions stœchiométriques.

---

**Exercice 10. Espèce limitante**   1 |  1

Considérons la réaction totale suivante en milieu de pH tamponné ( $[\text{H}^+] = \text{cte}$ ) :



Quelle est l'espèce limitante ? Déterminer l'état final du système.

---

**Exercice 11. Bilans de réaction**  1 |  0

Considérons la réaction de combustion de l'éthanol qui est une réaction totale :  $C_2H_5OH + 3 O_2 = 2 CO_2 + 3 H_2O$  que l'on va noter pour simplifier sous la forme  $A + 3B = 2C + 3D$ .

Décrire la composition du système à un instant  $t$  quelconque en fonction de l'avancement volumique  $x$  et du taux d'avancement  $\alpha$ , puis au bout d'un temps infini ; on considèrera les deux états initiaux (E.I.) suivants :

Concentrations des espèces (en mol.L <sup>-1</sup> )		A	B	C
Cas a)	E.I.	0,1	0,3	0
Cas b)	E.I.	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>

**Exercice 12. Réaction en phase gazeuse**  2 |  1

Le pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  est principalement utilisé comme agent de chloruration dans les synthèses de produits colorants ou pharmaceutiques ; son utilisation se développe peu en raison de sa toxicité et des difficultés de manipulation associées.

On étudie la réaction de dissociation de  $n_0$  moles de pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  (initialement à la pression initiale  $P_0$ ) en trichlorure de phosphore  $PCl_3$  et en dichlore  $Cl_2$ . On supposera la température et le volume constants.

Donner l'expression à un instant  $t$  quelconque de la pression partielle en  $PCl_5$  en fonction du taux de dissociation  $\alpha$  de  $PCl_5$  et de la pression initiale  $P_0$ , puis celle de la pression totale en fonction de ces mêmes grandeurs.

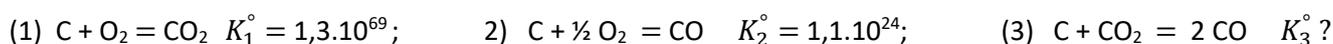
**Exercice 13. Calculs d'activités (M. Champion)**

- L'air contient, en première approximation, 20% de molécules de  $O_2$  et 80% de molécules de  $N_2$ . Sous une pression atmosphérique standard, déterminer l'activité des deux molécules.
- On place maintenant dans un récipient isolé une mole d'air et une mole de dioxyde de carbone gazeux, le tout sous une pression atmosphérique. Déterminer l'activité des trois molécules.
- On dissout 30 mg de sulfate de sodium hydraté ( $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ ) dans de l'eau. Le volume de la solution est de 500 mL.
  - Déterminer la quantité de matière en solution de sulfate de sodium.
  - Déterminer les activités des ions  $Na_{(aq)}^+$  et  $SO_{4(aq)}^{2-}$ .
- Un alcool à 5% en volume contient, en première approximation, 5% d'éthanol  $CH_3CH_2OH$  en volume et 95% d'eau. Sachant que la masse volumique de l'éthanol est de  $790 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , déterminer les activités de l'eau et de l'éthanol.

Données : voir tableau périodique en annexe.

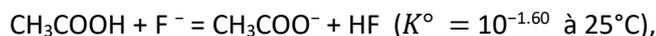
**Exercice 14. Relations entre constantes d'équilibre**

Considérons les trois réactions ci-dessous de constantes d'équilibres  $K_i^\circ$  : exprimer  $K_3^\circ$  en fonction de  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ .

**Exercice 15. Sens d'évolution d'un système**

Prévoir le sens d'évolution et la composition à l'équilibre des réactions suivantes :

- Réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure :



- Conditions initiales :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HF}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Conditions initiales :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{F}^-]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HF}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Conditions initiales :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{F}^-]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HF}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2) *L'hydroxyde de calcium est un additif alimentaire (E526) utilisé comme régulateur alimentaire de pH et affermissant/stabilisant dans de nombreux produits. Il s'agit également du principal constituant de la chaux dite éteinte, qui est utilisé pour absorber le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (appareils d'anesthésie, alimentation, etc.)*  
- D'après Wikipédia

Réaction de formation de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  :



---

**Exercice 16. Utilisation de la L.A.M. : réaction acido-basique avec un acide moyen**  2 |  0

On étudie la réaction en solution aqueuse de l'acide méthanoïque à la concentration à  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  sur l'eau :  
 $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , et on mesure à l'équilibre  $\text{pH} = 2,9$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.9} \text{ mol.L}^{-1}$ .

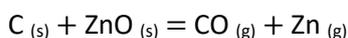
En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_A$ , puis déterminer la composition à l'équilibre du système.

---

**Exercice 17. Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon (Oral banque PT)**  2 ou 3 |  1 ou 2

*Le zinc a de nombreuses utilisations, les principales étant le zingage (dépôt d'une fine couche de zinc qui protège le fer de la corrosion) ou la fabrication d'alliages (notamment laiton, bronze et alliages d'aluminium).*

La réduction de l'oxyde de zinc par le charbon est une étape de la métallurgie du zinc par voie sèche, modélisée par l'équation-bilan



La réaction a lieu dans un four porté à 1300 K, où la constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 11,8$ . Pour cet exercice, on raisonne sur une enceinte à 1300 K initialement vide, de volume invariable  $V = 10 \text{ L}$ , dans laquelle on apporte  $n_0$  mol de carbone graphite et  $n_0$  mol d'oxyde de zinc.

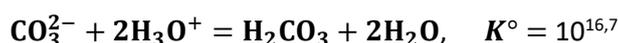
- Déterminer la pression  $P_{\text{éq}}$  à l'équilibre. En déduire l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  à l'équilibre.
- On prend  $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ . Atteint-on l'équilibre ? Quelle est la pression régnant dans l'enceinte ?
- Déterminer la pression dans l'enceinte pour  $n_0$  variant de 0 à 1 mol et la représenter graphiquement. Préciser dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

---

**Exercice 18. Réaction très avancée, très peu avancée**  IMPORTANT |  2 |  1

- Les ions carbonates font partie du cycle du carbone sur Terre et jouent un rôle majeur dans le rétrocontrôle du climat en tant que puits de carbone. La dissolution du dioxyde de carbone (principal gaz à effet de serre) dans l'eau, notamment de océans, donne de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (acidification des océans). Ces carbonates se retrouvent après sédimentation dans les océans essentiellement sous forme de carbonate de calcium (roches calcaires, coquilles de nombreux organismes dont le corail, etc.). L'acidification des océans vient notamment fragiliser ces organismes*

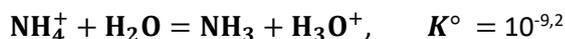
On considère la réaction en phase aqueuse diluée des ions carbonates avec des ions oxonium :



La concentration initiale en ions carbonate est de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et celle en ions oxonium est de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2) Les ions ammonium sont présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants, à commencer par l'ammoniaque.

On met en solution des ions ammonium à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ils réagissent avec l'eau selon l'équation bilan :



Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

## EXERCICES INCONTOURNABLES

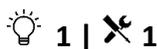
### Exercice 19. Masse, masse molaire et quantité de matière



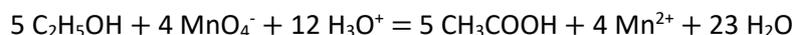
- Déterminer la masse molaire du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .
- On veut 0,10 mole de soude  $\text{NaOH}$ . Quelle masse de cristaux de soude doit-on peser ?
- Combien d'atomes de cuivre sont nécessaires pour avoir 0,10 mole de cuivre ?

Données :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$

### Exercice 20. Réaction en solution aqueuse



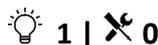
On étudie la réaction (réaction totale) d'oxydation de l'éthanol par du permanganate en milieu acide tamponné ( $\text{pH} = 0$ ) :



On suppose qu'à l'instant initial, on mélange 0,01 mol d'éthanol et 0,009 mol de permanganate dans 1 L d'eau.

- Quel est le réactif limitant ?
- Etablir un bilan de matière en concentrations à un instant  $t$  quelconque en introduisant l'avancement volumique  $x$ , puis à l'instant  $t_1$  tel que  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,0075 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Quelle quantité de permanganate aurait-il fallu introduire pour que les proportions initiales soient stœchiométriques ?
- En supposant que les proportions initiales sont stœchiométriques, réaliser un nouveau bilan en concentrations en utilisant le coefficient de réaction  $\alpha$ .

### Exercice 21. Combustion dans la fusée Ariane



La fusée Ariane utilise le diméthylhydrazine ou DHMA ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) comme combustible et le tétraoxyde de diazote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) comme comburant. Il se crée du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone

- Écrire l'équation-bilan de cette réaction.
- Calculer le volume de  $\text{CO}_2$  produit par la combustion de **48 tonnes** de DHMA.

Données : volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'étude :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$  ; voir tableau périodique en annexe

---

**Exercice 22. Acide sulfurique concentré**

L'acide sulfurique est de loin le plus utilisé des produits chimiques industriels. On l'utilise à grand volume dans la fabrication d'engrais et de détergents, le décapage en sidérurgie, la fabrication de pigments dont le dioxyde de titane (blanc des peintures), le raffinage du pétrole, les industries des pâtes et papiers, des explosifs, des textiles synthétiques, des polymères, etc.

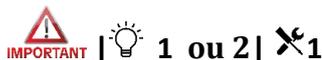
Une solution d'acide sulfurique très concentrée affiche un titre massique (ou fraction massique) en acide sulfurique de 95%.

Déterminer sa densité, sachant que sa concentration molaire est  $C_1 = 17,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , et sa masse molaire  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

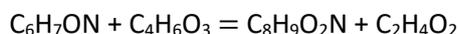
---

**Exercice 23. Equation d'état des gaz parfaits et dissociation**

- Dans un récipient d'un litre, à la température de 25 °C, on introduit du dibrome sous une pression de 0,25 bar puis de l'argon jusqu'à ce que la pression totale atteigne 1 bar. Déterminer les quantités de dibrome et d'argon introduites en supposant que ceux-ci se comportent comme des gaz parfaits.
  - Le récipient précédent est porté à 1500 °C, température à laquelle le dibrome  $\text{Br}_{2(\text{g})}$  se dissocie partiellement en atomes de brome  $\text{Br}_{(\text{g})}$ . La pression totale mesurée est alors de 6,3 bar. En déduire la quantité de dibrome dissocié, les fractions molaires et les pressions partielles du dibrome, du brome atomique et de l'argon, ainsi que la constante de la réaction.
- 

**Exercice 24. Synthèse du paracétamol (M. Champion)**

Le paracétamol est un médicament antalgique et antipyrétique de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . On le prépare à partir de para-aminophénol  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$  et d'anhydride acétique  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . L'équation de la réaction s'écrit :

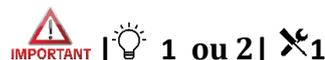


Lors de la synthèse du paracétamol au laboratoire, on utilise 6,0 g de para-aminophénol en solution dans l'acide acétique et 8,0 mL d'anhydride acétique (de masse volumique  $\mu = 1,08 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

- Déterminer les quantités de matière de réactifs présents initialement.
- À l'aide d'un tableau d'avancement et en supposant la réaction totale, déterminer la composition du système dans l'état final en quantité de matière.
- En réalité, la masse de paracétamol obtenue après purification est de 5,1 g. Calculer le rendement de la réaction, égal au rapport entre la quantité de paracétamol réellement obtenue et la quantité de paracétamol théoriquement attendue. Commenter

Données : voir classification périodique en annexe

---

**Exercice 25. Utilisations de la L.A.M. dans le domaine acido-basique****1) Calcul d'un pH**

L'acide méthanoïque (ou formique)  $\text{HCOOH}$  est utilisé dans de nombreuses industries (teintures, traitement du cuir, insecticides, laques, solvants, fumigènes, alimentation humaine (additif alimentaire E236)). On le trouve dans la nature dans les glandes de différentes espèces animales (fourmis, abeilles, etc.) mais aussi sur les feuilles des orties.

L'ion méthanoate (nom trivial : formiate)  $\text{HCOO}^-$  est une base faible, son acide conjugué est l'acide méthanoïque (ou formique)  $\text{HCOOH}$ .

On étudie la réaction de l'ion méthanoate, de concentration introduite  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , sur l'eau de constante d'équilibre  $K_b = 10^{-10,2}$ . En déduire la valeur du pH, tel que  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ .

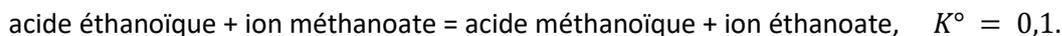
---

On donne  $K_e = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-]$

## 2) Réaction entre un acide faible et une base faible

On étudie l'évolution du mélange acido-basique suivant : acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et ion méthanoate  $\text{HCOO}^-$  de concentration introduite  $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  chacun.

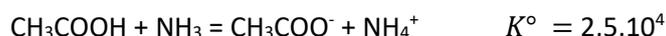
Ces 2 composés réagissent selon une réaction équilibrée d'équation bilan :



Déterminer l'avancement volumique et les concentrations à l'équilibre.

## 3) Mélange de 4 composés acido-basiques

On donne à  $25^\circ\text{C}$  la valeur de la constante d'équilibre associée l'équation bilan suivante :



On réalise le mélange suivant :

- Un volume  $V_1 = 15 \text{ mL}$  d'une solution  $S_1$  d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- Un volume  $V_2 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ )
- Un volume  $V_3 = 10 \text{ mL}$  d'une solution  $S_3$  d'éthanoate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ )
- Un volume  $V_4 = 10 \text{ mL}$  d'une solution  $S_4$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$

Les solutions  $S_1, S_2, S_3$  et  $S_4$  sont de même concentration  $c = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Déterminer les concentrations des différents constituants à l'état final, en tenant compte de la valeur de  $K^\circ$ .

---

### Exercice 26. Evolution d'un mélange initial, loi de modération 2 ou 3 | 1

1. Les ions chlorure et argent sont sans action sur l'eau. La réaction de dissolution dans l'eau du chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  a pour constante de réaction  $K_S = 10^{-10}$ . Dans une solution de  $50 \text{ cm}^3$  d'eau distillée, on ajoute  $1 \text{ mg}$  de chlorure d'argent **solide**. Calculer les concentrations à l'équilibre des ions en solution (ces concentrations correspondent ici à la solubilité  $s$  du solide, qui est définie comme le nombre de moles de solide passant en solution dans un litre de solution) puis la masse de solide chlorure d'argent restant à l'équilibre.
2. On introduit dans cette solution  $1 \text{ mg}$  de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , qui se comporte comme un électrolyte fort (sa dissociation en ions sodium  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  est totale).
  - a) Quel est l'effet de cette introduction sur l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent?
  - b) Calculer les nouvelles concentrations  $[\text{Ag}^+]$  et  $[\text{Cl}^-]$  en solution (la nouvelle solubilité  $s'$ ).

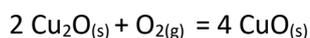
Masses molaires atomiques :      Ag :  $107,9 \text{ g/mol}$       Cl :  $35,5 \text{ g/mol}$       Na :  $23 \text{ g/mol}$

---

### Exercice 27. Oxydation par voie sèche : mélange hétérogène 2 ou 3 | 1

L'oxyde cuivrique  $\text{CuO}_{(s)}$  est utilisé comme pigment pour produire des lumières bleues en pyrotechnie, comme abrasif en optique, dans la fabrication de certaines piles électriques et dans l'une des étapes de la fabrication de la viscosité ; il constitue également un matériau semiconducteur de type p (d'après Wikipédia).

Soit la réaction d'oxydation suivante produisant de l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}_{(s)}$  :



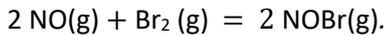
La constante de cet équilibre est égale à 1 à la température de  $1160 \text{ K}$  dite température d'inversion.

- On étudie à 1160 K l'oxydation de 4 moles de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par 5 moles d'air dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$ .  
Calculer la pression totale ainsi que la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre.
- Même question avec 1 mole de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour 5 moles d'air

**Exercice 28. Numérique - Évolution de l'équilibre de formation du bromure de nitrosyle (M. Champion)**

💡 1 ou 2 | ✂ 2

On envisage la réaction de formation du bromure de nitrosyle NOBr :



À la température  $T_1 = 330 \text{ K}$ , on introduit  $n_{1,0} = 4,81 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de NO et  $n_{2,0} = 1,88 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{Br}_2$ . La constante d'équilibre à cette température vaut  $K^\circ(333 \text{ K}) = 13,2$ .

L'avancement final  $\xi_f$  est solution de l'équation

$$\frac{a\xi_f^2}{(n_{1,0} - 2\xi_f)^2(n_{2,0} - \xi_f)} = K^\circ$$

avec  $a = 0,289 \text{ mol}$ .

- Calculer numériquement l'avancement  $\xi_f$  de la réaction à l'équilibre.

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température  $K(T)$  est donnée par la relation de Van't Hoff :

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

Avec  $\Delta_r H^\circ$  enthalpie standard de réaction (supposée indépendante de la température) qui vaut :

$\Delta_r H^\circ = -16,2 \text{ kJ/mol}$  et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

- À l'aide d'une intégration numérique, donner  $K(T_1)$  pour  $T_1 = 400 \text{ K}$ .
- Comment évolue  $\xi_f$  avec la température ? Que se passe-t-il si l'enthalpie standard de réaction est positive ?

■ **ELEMENTS DE REPONSE**

Exercice 1 : 2)  $n_1 = 0,2 \text{ mol}$  ; 3)  $n_2 = 55,6 \text{ mol}$  ;  
4)  $m = 0,9 \text{ g}$

Exercice 2 : 2)  $m \approx 3 \cdot 10^2 \text{ kg}$   
3)  $N \approx 6 \cdot 10^{27} \text{ molécules}$

Exercice 3 : 1)  $[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_0}{V} = 0,17 \text{ mol/L}$   
2)  $[\text{K}^+]_{\text{éq}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,1 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} =$   
 $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  3)  $V_0 = \frac{cV}{c_0} = 10 \text{ mL}$

Exercice 4 :  $w_{\text{eau,l}} = 86,9 \%$  ;  $x_{\text{eau,l}} = 94,4 \%$  ;  $w_{\text{eau,g}} =$   
 $4,2 \%$  ;  $x_{\text{eau,g}} = 10 \%$

Exercice 5 :  $P_{\text{N}_2} = 1,39 \text{ bar}$  ;  $n_{\text{N}_2} = 160 \text{ mol}$  ;  $P_{\text{Ar}} = 0,61$   
 $\text{bar}$  ;  $n_{\text{Ar}} = 80 \text{ mol}$

Exercice 6 : 1)  $V = 172 \text{ mL}$  2)  $d_{\text{mét}} = 1,06$

Exercice 10 :  $\xi_{\text{max}} = 0,04 \text{ mol}$

Exercice 12 :  $P_{\text{PCl}_5}(t) = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V}$  ;  
 $P_{\text{Tot}}(t) = (1 + \alpha)P_0$

Exercice 13 : 1)  $a_{\text{O}_2} = 0,2$  ;  $a_{\text{N}_2} = 0,8$  ; 2)  
 $a_{\text{O}_2} = 0,1$  ;  $a_{\text{N}_2} = 0,4$  ;  $a_{\text{CO}_2} = 0,5$  3)  
 $n = 9,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  ;  
 $a_{\text{sulfate}} = 1,86 \cdot 10^{-4}$  ;  $a_{\text{Naa}} = 3,73 \cdot 10^{-4}$   
4)  $a(\text{ethanol}) = \frac{\rho_1 V_1}{V_{\text{tot}} M_1 c^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-3}$

Exercice 14 :  $K_3^\circ = \frac{K_2^{\circ 2}}{K_1^\circ}$

Exercice 15 : 1)  $\alpha = 13,7 \%$  2)  $\alpha = 72,6 \%$

Exercice 16 :  $K_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Exercice 17 : 1)  $P_{\text{éq}} = 2\sqrt{K^{\circ}P^{\circ}} = 6,87 \text{ bar}$  ;

$\xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}}V}{2RT} = 0,318 \text{ mol}$  2)  $P_F = P_{\text{éq}} = 6,87 \text{ bar}$

3)  $P_F = \frac{2n_0RT}{V}$

Exercice 18 : 1)  $\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$  2)  $\varepsilon = 10^{-5,6} \text{ mol/L} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

Exercice 19 : 1)  $M(\text{CO}_2) = 46 \text{ g/mol}$  2)  $m = 4 \text{ g}$   
3)  $N = 6,02 \cdot 10^{22}$

Exercice 21 :  $V(\text{CO}_2) = n_{\text{CO}_2}V_m = 3,8 \cdot 10^7 \text{ L}$

Exercice 22 :  $d = \frac{c_1M_1}{w_1\rho_{\text{eau}}} = 1,84$

Exercice 23 : a)  $n_{\text{Br}_2} = 10^{-2} \text{ mol}$  ;  $n_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  b)  
 $x_{\text{Br}_2} = 16\%$  et  $x_{\text{Ar}} = 70\%$ .

Exercice 24 : 1)  $n_1 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $n_2 = \frac{\mu V}{M_2} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  2)  $n_{\text{exp}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   $r = 62\%$

Exercice 25 : 1)  $[\text{HO}^-] = [\text{HCOOH}] = x = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$   
et  $[\text{HCOO}^-] = c - x \approx c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $pH = 8,4$

2)  $[\text{HCOOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$  et

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HCOO}^-] = c - x = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$

3)  $Q_{r,i} = 0,33 < K^{\circ}$   $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NH}_4^+] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  
 $[\text{NH}_3] = \varepsilon = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 27 :  $K^{\circ} = \frac{16\xi_e^4(5-\xi_e)}{(0,8-\xi_e)(1-4\xi_e)^4} \frac{P^{\circ}}{P} = 0,47$

Exercice 28 : 1)  $[\text{Ag}^+_{\text{éq}}] = [\text{Cl}^-_{\text{éq}}] = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$m_{\text{AgCl}} = 0,928 \text{ mg}$  2)  $[\text{Ag}^+_{\text{éq}}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ;

$[\text{Cl}^-_{\text{éq}}] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

# Classification périodique des éléments

18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
Hydrogène <b>1 H</b> 1,00794 1s <sup>1</sup>	Béryllium <b>4 Be</b> 9,012182 [He]2s <sup>2</sup>	Sodium <b>11 Na</b> 22,989770 [Ne]3s <sup>1</sup>	Calcium <b>20 Ca</b> 40,078 [Ar]4s <sup>2</sup>	Potassium <b>19 K</b> 39,0983 [Ar]4s <sup>1</sup>	Strontium <b>38 Sr</b> 87,62 [Kr]5s <sup>2</sup>	Rubidium <b>37 Rb</b> 85,4678 [Kr]5s <sup>1</sup>	Césium <b>55 Cs</b> 132,90545 [Xe]6s <sup>1</sup>	Francium <b>87 Fr</b> [Rn]7s <sup>1</sup>	Radium <b>88 Ra</b> [Rn]7s <sup>2</sup>	Actinium <b>89 Ac</b> ** [Rn]6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Rutherfordium <b>104 Rf</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Dubnium <b>105 Db</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	Dubnium <b>106 Sg</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	Hassium <b>108 Hs</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	Meitnerium <b>109 Mt</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	Bohrium <b>107 Bh</b> [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	Rhénium <b>75 Re</b> 186,207 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Rhénium <b>76 Os</b> 190,23 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Osmium <b>77 Ir</b> 192,227 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Iridium <b>78 Pt</b> 195,078 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	Or <b>79 Au</b> 196,96655 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	Mercur <b>80 Hg</b> 200,59 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Thallium <b>81 Tl</b> 204,3833 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	Plomb <b>82 Pb</b> 207,2 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	Bismuth <b>83 Bi</b> 208,98038 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	Polonium <b>84 Po</b> [209] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	Astato <b>85 At</b> [210] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	Radon <b>86 Rn</b> [222] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	Uu? <b>118 Uu?</b> ? ?
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
Helium <b>2 He</b> 4,002602 1s <sup>2</sup>	Neon <b>10 Ne</b> 20,1797 [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	Argon <b>18 Ar</b> 39,948 [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	Krypton <b>36 Kr</b> 83,80 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	Xénon <b>54 Xe</b> 131,29 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	Radon <b>86 Rn</b> [222] [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	Uu? <b>118 Uu?</b> ? ?	Uu? <b>116 Uu?</b> ? ?	Uu? <b>114 Uu?</b> ? ?	Uu? <b>113 Uu?</b> ? ?	Uu? <b>112 Uub</b> ? ?	Uu? <b>111 Uuu</b> ? ?	Uu? <b>110 Uun</b> ? ?	Uu? <b>109 Uut</b> ? ?	Uu? <b>108 Uuo</b> ? ?	Uu? <b>107 Uuq</b> ? ?	Uu? <b>106 Uuq</b> ? ?	Uu? <b>105 Uuq</b> ? ?												

Nom élément  
Z (N° atomique)**X**(Symbole)  
Masse atomique (1995)  
Structure électronique

- He : corps simple gazeux à 25°C, sous 1 bar  
- Hg : corps simple liquide à 25°C, sous 1 bar  
- C : corps simple solide à 25°C, sous 1 bar  
- Pm : élément artificiel.

Cérium <b>58 Ce</b> 140,116 [Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Praseodyme <b>59 Pr</b> 140,90765 [Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Neodyme <b>60 Nd</b> 144,24 [Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Prométhium <b>61 Pm</b> (145) [Xe]4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Samarium <b>62 Sm</b> 150,36 [Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Europium <b>63 Eu</b> 151,964 [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Gadolinium <b>64 Gd</b> 157,25 [Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Terbium <b>65 Tb</b> 158,92534 [Xe]4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Dysprosium <b>66 Dy</b> 162,50 [Xe]4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Holmium <b>67 Ho</b> 164,93032 [Xe]4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Erbium <b>68 Er</b> 167,26 [Xe]4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Thulium <b>69 Tm</b> 168,93421 [Xe]4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Ytterbium <b>70 Yb</b> 173,04 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	Lutétium <b>71 Lu</b> 174,967 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Thorium <b>90 Th</b> 232,0381 [Rn]6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Protactinium <b>91 Pa</b> 231,03588 [Rn]5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Uranium <b>92 U</b> 238,0289 [Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Neptunium <b>93 Np</b> (237) [Rn]5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Plutonium <b>94 Pu</b> (244) [Rn]5f <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Américanium <b>95 Am</b> (243) [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Curium <b>96 Cm</b> (247) [Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Berkélium <b>97 Bk</b> (247) [Rn]5f <sup>9</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Californium <b>98 Cf</b> (251) [Rn]5f <sup>10</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Einsteinium <b>99 Es</b> (252) [Rn]5f <sup>11</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Fermium <b>100 Fm</b> (257) [Rn]5f <sup>12</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Mendelevium <b>101 Md</b> (258) [Rn]5f <sup>13</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Nobélium <b>102 No</b> (259) [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	Lawrencium <b>103 Lr</b> (262) [Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>

\* Lanthanides

\*\* Actinides

## EXERCICES COMPLEMENTAIRES

### Exercice 29. Composition d'atomes et d'ions 1

- 1) Le symbole du noyau d'un atome d'hydrogène est le suivant :  ${}^1_1H$ . Donner, en justifiant la réponse, la composition de l'ion hydrogène de formule  $H^+$ .
- 1) Le noyau d'un atome d'aluminium ( $Al$ ) comporte 14 neutrons et 13 protons. Donner, en justifiant la réponse, le symbole du noyau de cet atome. Cet atome perd assez facilement trois électrons. Déterminer le nombre d'électrons de l'ion aluminium ainsi que son symbole.
- 2) Le symbole du noyau d'un atome de chlore est le suivant :  ${}^{35}_{17}Cl$ . Déterminer, en la justifiant, la composition de l'atome complet (nombre de protons, de neutrons, d'électrons). Cet atome peut gagner assez facilement un électron pour donner un ion chlorure.

Donner la composition complète de cet ion chlorure, ainsi que son symbole.

---

### Exercice 30. César vit-il encore en chacun de nous ?

Quand Jules César, assassiné, rendit son dernier souffle, on peut estimer qu'il a expiré un volume d'1 L d'air (de masse molaire  $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). On suppose que ces molécules sont réparties uniformément dans l'atmosphère terrestre et n'ont pas été assimilées par les végétaux, les animaux ou les hommes.

On adoptera le modèle très simplifié suivant : on considère que la pression, la pesanteur et la température sont uniformes dans toute l'atmosphère, qui se comporte comme un gaz parfait à la pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$  et  $20^\circ\text{C}$ , avec  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On considère également que la surface de la Terre est soumise à la force de pression de l'atmosphère  $F = P_0S$ , avec  $S$  surface de la Terre, force qui correspond au poids de l'atmosphère.

**Données :** Rayon de la Terre :  $6\,400 \text{ km}$ , accélération de la pesanteur :  $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ , nombre d'Avogadro :  $N_A = 6\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

- 1) Déterminer le volume molaire  $V_m$  de l'air de l'atmosphère.
- 2) Déterminer un ordre de grandeur de la masse de l'atmosphère puis de son volume.
- 3) A chaque inspiration, on inspire environ  $0,50 \text{ L}$  d'air ; en déduire le nombre de molécules issues du dernier souffle de Jules César qu'on inspire en moyenne à chaque respiration.

---

### Exercice 31. Gazinière 1 ou 2 | 0

Le gaz de ville est en grande partie constitué de méthane  $\text{CH}_4$  qui brûle dans le dioxygène en formant (si la réaction est complète) du gaz dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et de l'eau liquide  $\text{H}_2\text{O}$ .

- 1) Écrire l'équation de la combustion du méthane.
- 2) La transformation est totale. On introduit  $1 \text{ mol}$  de méthane, et de l'oxygène dans les proportions stœchiométriques.
- 3) Trouver l'avancement maximal et en déduire les quantités de matières de réactifs consommés et de produits formés.
- 4) Quelle quantité de réactif en excès reste-t-il en fin de transformation ?

---

### Exercice 32. Réaction en phase gazeuse 1 | 1

On étudie la réaction en phase gaz de décomposition du pentaoxyde de diazote :  $\text{N}_2\text{O}_5 = 2 \text{ NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$  dans une enceinte de volume  $V = 5,0 \text{ L}$  à la température constante  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

On suppose que à  $t = 0$ ,  $n(\text{N}_2\text{O}_5) = n_0 = 0,50 \text{ mol}$  et  $n(\text{O}_2) = n_1 = 1,00 \text{ mol}$ .

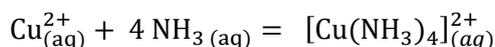
b) Remplir le tableau d'avancement aux différents instants suivants en utilisant successivement l'avancement  $\xi$  et le taux de décomposition  $\alpha$  :

- $t = t_1$  tel que  $n(\text{N}_2\text{O}_5) = 0,20 \text{ mol}$  ;
- $t = t_2$  tel que  $n(\text{NO}_2) = 0,80 \text{ mol}$  ;
- $t = t_3$  tel que  $n(\text{O}_2) = 1,23 \text{ mol}$ .

c) Calculer à chaque instant le taux de dissociation du pentaoxyde de diazote ainsi que la pression régnant dans l'enceinte.

**Exercice 33. Équilibre de complexation**  |  **1 ou 2** |  **1**

On considère à 298 K un bécher contenant 20 mL d'ammoniac de concentration  $c = 1,0 \text{ mol/L}$  dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = 0,010 \text{ mol/L}$ . Il y a alors formation d'un composé  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(aq)}^{2+}$  qui appartient à une classe d'édifices atomiques nommés « complexes » ; sa réaction de formation est une réaction dite de complexation, d'équation-bilan :



La constante d'équilibre est  $K(298 \text{ K}) = 4,0 \cdot 10^{12}$ .

1. Etablir un tableau d'avancement de la réaction en faisant intervenir l'avancement volumique  $x$ .
2. Déterminer toutes les concentrations à l'équilibre.

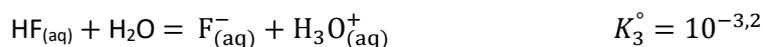
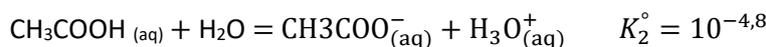
Rép. 1)  $7,5 \times 10^{-14} \text{ mol}$ .

**Exercice 34. Réactions acido-basiques (M. Champion)**  |  **1 ou 2** |  **1**

On s'intéresse à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange de 100 mL d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (concentration initiale  $c_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de 100 mL d'ions fluorure  $\text{F}^-$  (concentration initiale  $c_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La réaction susceptible de se produire s'écrit :



On donne les constantes d'équilibres  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$  relatives aux équilibres suivants à 298 K :



1. Exprimer la constante d'équilibre notée  $K_1^\circ$  relative au premier équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre puis en fonction de  $K_2^\circ$  et  $K_3^\circ$ .
2. Déterminer la composition du mélange (réaction 1) à l'état d'équilibre.

**Exercice 35. Production industrielle de chaux**  **2 ou 3** |  **1**

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 dissociation thermique du calcaire  $\text{CaCO}_3$  dans un four à  $T = 1100 \text{ K}$ . On modélise cette transformation par la réaction



La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K = 0,358$  à 1100 K.

1. Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  préalablement vide, on introduit 10 mmol de calcaire à température

constante  $T = 1100$  K. Quels sont les états finaux possibles ?

- Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure.
- Quelle quantité maximale de calcaire peut-on transformer en chaux dans ces conditions ?

### Exercice 36. Equilibres en solution aqueuse 1 ou 2 |

Considérons la réaction (1) :  $A + B = 2 C$ , où A, B et C sont des solutés en solution aqueuse diluée. Pour cette réaction, la constante d'équilibre  $K^\circ = 9$  à  $25^\circ\text{C}$ . L'ensemble des réactions aura lieu à  $25^\circ\text{C}$ .

- Quelle est la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (2) :  $2A + 2 B = 4C$  ? (3) :  $2C = A + B$  ?
- a) On mélange à volumes égaux deux solutions aqueuses : la première contient A à la concentration de  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et la seconde contient B à la concentration de  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  également. Déterminer la concentration de C lorsque l'équilibre est atteint, ainsi que la valeur de  $\alpha$ , fraction transformée de A.  
b) Quelles seraient les valeurs de  $\alpha$  si la constante  $K^\circ$  valait  $K^\circ = 9\cdot 10^{-4}$  ?  $K^\circ = 900$  ?

On reprendra  $K^\circ = 9$  dans la suite.

- On réalise une solution aqueuse diluée de A et B pour laquelle on a initialement  $[A]_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[B]_0 = c'_0$ .  
a) Dans le cas où on a  $c'_0 = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , déterminer les concentrations à l'équilibre, et les comparer à celles de la question 2)a).  
b) Quelle doit être la valeur de  $c'_0$  pour qu'à l'équilibre la fraction transformée de A soit égale à 95% ?
- On mélange A, B et C initialement tous les 3 à la même concentration de  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; quel est le sens d'évolution du système ? déterminer la composition du système à l'équilibre.
- Conclure sur ces différents effets.

Rép. : 1)  $K' = 81$  et  $K'' = 1/9$  2) a)  $\alpha = 0,6$  b)  $\alpha = 0,015$  et  $\alpha = 0,94$  3) b)  $c'_0 = 0,09 \text{ mol/L}$  4)  $\alpha = 2/5$

### Exercice 37. Hydrolyse de l'ATP (d'après Agro-Véto BCPST 2013) 1 ou 2 |

L'adénosine triphosphate ( $\text{ATP}^{4-}$ ) est essentielle dans le métabolisme humain ; elle fournit par hydrolyse l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme.

On considère la réaction d'hydrolyse de l'  $\text{ATP}^{4-}$  en  $\text{ADP}^{3-}$  :  $\text{ATP}^{4-} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$

de constante d'équilibre  $K = 2,21\cdot 10^{-2}$  à  $T = 298$  K. On étudie cette réaction en milieu tamponné à  $\text{pH} = 7,0$  (la concentration en ions  $\text{H}^+$  est alors constante, avec  $[\text{H}^+] = 1,0\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Les concentrations molaires initiales  $C_i$  des réactifs sont données dans le tableau ci-dessous.

	$\text{ATP}^{4-}$	$\text{ADP}^{3-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$
$C_i$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$2,25\cdot 10^{-3}$	$2,5\cdot 10^{-4}$	$0,6\cdot 10^{-3}$	$0,95\cdot 10^{-3}$

- En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on prévoir ?
- Calculer à l'équilibre les concentrations de toutes les espèces participant à la réaction étudiée, et commenter les valeurs obtenues.

### Exercice 38. Dissociation en phase gazeuse | 2 |

Le dibrome est un liquide rouge très volatil. Il est très toxique par inhalation et provoque de graves brûlures.

A 1000°C, la vapeur de dibrome se décompose partiellement selon :  $\text{Br}_{2(g)} = 2 \text{Br}_{(g)}$

- 1) Sous une pression totale  $P_1 = 1$  bar, le coefficient de dissociation à l'équilibre est  $\alpha_1 = 0,03$ . Exprimer la constante de cet équilibre de dissociation  $K$  en fonction de  $\alpha_1$ . La calculer.
- 2) En déduire la nouvelle valeur de  $\alpha$ , notée  $\alpha_2$  à la même température et pour une pression totale  $P_2 = 0,5$  bar. Conclure.
- 3) Exprimer la densité du mélange gazeux en fonction du coefficient de dissociation. Comment évolue-t-elle au cours de la réaction ? La calculer à l'équilibre dans les 2 cas précédents.

Donnée :  $M(\text{Br}) = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

---

### Exercice 39. Procédé DEACON (phase gazeuse) 2 | 1 ou 2

Le dichlore  $\text{Cl}_2$  est utilisé comme matière première dans de nombreuses réactions chimiques (production d'acide chlorhydrique, de polychlorure de vinyle (PVC), etc.), mais aussi comme désinfectant ou lors de la 1<sup>ère</sup> Guerre Mondiale comme gaz de combat.

Le procédé Deacon est un procédé classique de production du dichlore  $\text{Cl}_2$  :

En **phase gaz**, on a 
$$4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2.$$

En mélangeant 4 mol d'air et 1 mol d'acide chlorhydrique HCl à température fixée sous  $p = 10 P^\circ$ , on mesure à l'équilibre  $p_{\text{O}_2} = 2p_{\text{Cl}_2}$ .

Calculer la constante d'équilibre  $K_{(T)}^0$ .

## ■ APPLICATIONS DE COURS

### Exercice 1. Masse, masse molaire et quantité de matière

- 1) Masse molaire d'un atome :  $A \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec  $A$  nombre de masse de l'atome, soit  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , d'où  $M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 2)  $n_1 = \frac{m}{M} = 0,2 \text{ mol}$  ; avec  $m = 3,60 \text{ g}$ .
- 3)  $n_2 = \frac{m}{M} = 55,6 \text{ mol}$  ; avec  $m = 1 \text{ kg}$  attention aux unités !!
- 4)  $m = nM = 0,9 \text{ g}$ , avec  $n = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  (La masse molaire étant en g/mol, on obtient une masse en g)

### Exercice 2. Air dans une salle de classe

- 1) Composition simplifiée de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote.
- 2) Hypothèse gaz parfait (rappel : modèle sphères dures de volume négligeable sans interactions entre elles. Conditions de validité : pression faible et température élevée).

Equation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$ , avec  $P$  pression en pascals,  $V$  volume en  $\text{m}^3$ ,  $n$  nombre de moles en mol,  $R$  constante des gaz parfaits en  $\text{J/mol/K}$  et  $T$  température en Kelvin.

On assimile l'air à un gaz parfait ; le nombre de moles d'air est  $n = \frac{pV}{RT}$

On fixe  $p = 1 \text{ bar}$  et  $T = 293 \text{ K}$

$$n = \frac{10^5 \times 12 \times 6 \times 3}{8,31 \times 293} = \frac{10^5 \times 8 \times 9 \times 3}{8,31 \times 293} = \frac{8}{8,31} \frac{27}{293} 10^5$$

$$n \approx 10^4 \text{ mol}$$

Masse  $m$  d'air :  $m = nM_{\text{air}}$

**A.N. :**  $m \approx 10^4 \times 29 \cdot 10^{-3}$  soit  $m \approx 3 \cdot 10^2 \text{ kg}$

i. Nombre  $N$  de molécules d'air :  $N = nN_A$

**A.N. :**  $N \approx 10^4 \times 6 \cdot 10^{23}$   $N \approx 6 \cdot 10^{27}$  molécules

### Exercice 3. Solutions aqueuses

#### 1. Fabrication d'une solution de chlorure de sodium :

Nombre  $n_0$  de moles de chlorure de sodium introduites dans la solution :  $n_0 = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M(\text{NaCl})}$

avec  $M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 58 \text{ g/mol}$  :  $n_0 = \frac{1}{58} \text{ mol} \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

De plus, réaction de dissociation du sel dans l'eau :  $\text{NaCl(s)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

A l'état final, on a donc  $n_F(\text{Na}^+) = n_F(\text{Cl}^-) = n_0$  et  $[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_0}{V} = 0,17 \text{ mol/L}$

#### 2. Mélange de 2 solutions

Les concentrations correspondent par définition au nombre de mole du soluté considéré sur le volume total, soit ici :

$$[\text{Na}^+]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Na}^+, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad [\text{K}^+]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{K}^+, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Les ions chlorure étant apportés par les deux solides :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{Cl}^-, \text{éq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

#### 3. Préparation de solutions diluées

Nombre de moles de A dans la solution diluée :  $n_A = cV = 0,02 \times 0,05 = 10^{-3} \text{ mol}$

Lors d'une dilution, il y a conservation du nombre de moles total, il y a donc  $n_A$  moles de A dans la solution mère (solution concentrée initiale à la concentration  $c_0$ ), soit  $n_A = cV = c_0V_0$ , avec  $V_0$  volume de la solution mère à prélever.

Finalement,

$$V_0 = \frac{cV}{c_0} = 10 \text{ mL}$$

**Protocole :** Prélever  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de la solution mère à la concentration  $c_0$  (pipette jaugée), les verser dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, puis agiter pour homogénéiser.

#### Exercice 4. Paramètres de composition

$$w_{eau,l} = 86,9 \% ; x_{eau,l} = 94,4 \% ; w_{eau,g} = 4,2 \% ; x_{eau,g} = 10 \%$$

#### Exercice 5. Pressions partielles

$$P_i = x_i P_{tot} \quad \text{soit} \quad P_{N_2} = x_{N_2} P_{tot} \quad \text{avec} \quad x_{N_2} = 2/3 \quad \text{soit} \quad P_{N_2} = 1,39 \text{ bar} = \frac{n_{N_2} RT}{V} \quad \text{d'où} \quad n_{N_2} = 160 \text{ mol}$$

$$\text{et } P_{Ar} = P_{tot} - P_{N_2} = 0,61 \text{ bar} ; \quad n_{tot} = \frac{P_{tot} V}{RT} = 240 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{Ar} = 80 \text{ mol}$$

#### Exercice 6. Densité

$$1) \quad d = \frac{\rho_{eth}}{\rho_{eau}} \quad \text{d'où} \quad \rho_{eth} = d \cdot \rho_{eau} = \frac{m_{eth}}{V} = n_{eth} \cdot \frac{M_{eth}}{V} \quad \text{soit} \quad V = \frac{n_{eth} M_{eth}}{d \rho_{eau}} = 172 \text{ mL}$$

$$2) \quad \text{Modèle G.P. : Densité d'un mélange de gaz parfaits : } d = \frac{M_{mél}}{M_{air}}$$

$$\text{Avec } M_{air} = \sum_i x_i M_i = 28,8 \text{ g/mol} \quad \text{et} \quad M_{mél} = \frac{2}{5} M_{N_2} + \frac{3}{5} M_{O_2} = 30,53 \text{ g/mol} \quad \text{soit A.N. : } d = 1,06$$

#### Exercice 7. Equations de conservations

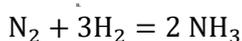
- a)  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$       b)  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$       c)  $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$   
 d)  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$       e)  $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$       f)  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$   
 g)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$       h)  $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$       i)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

#### Exercice 8. Combustion de l'éthanol

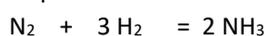
- 1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$   
 2) Pour 1 mole d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  consommée, 3 moles de dioxygène  $\text{O}_2$  sont également consommées et 2 moles de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  ainsi que 3 moles d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  sont formées.  
 3) Pour  $\xi$  mole d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  consommée,  $3\xi$  moles de dioxygène  $\text{O}_2$  sont également consommées et  $2\xi$  moles de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  ainsi que  $3\xi$  moles d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  sont formées.  
 4) Pour 1 mole de carbone  $\text{CO}_2$  formée, 0,5 mol d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et 1,5 moles de dioxygène  $\text{O}_2$  sont également consommées et 1,5 moles d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  sont formées.

	Consommation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	Consommation de $+ 3\text{O}_{2(g)}$	formation de $= 2\text{CO}_{2(g)}$	formation de $+ 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
mol	1	3	2	3
mol	$\xi$	$3\xi$	$2\xi$	$3\xi$
mol	0,5	1,5	1	1,5

#### Exercice 9. Equation-bilan



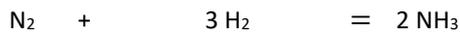
- a) quantités équimolaires : même nombre de mole pour chacun des réactifs



E.I. (mol)	$n_0$	$n_0$	0
------------	-------	-------	---

E à t (mol)	$n_0 - \xi$	$n_0 - 3\xi$	$2\xi$
-------------	-------------	--------------	--------

b) proportions stœchiométriques :  $\frac{n_{0,N_2}}{1} = \frac{n_{0,H_2}}{3} = n_0$



E.I. (mol)	$n_0$	$3n_0$	0
E à t (mol)	$n_0 - \xi$	$3n_0 - 3\xi = 3(n_0 - \xi)$	$2\xi$

### Exercice 10. Espèce limitante

	avancement (mol)	$IO_3^-$	+	$5 I^-$	+	$6 H^+$	=	$3 I_2$	+	$3 H_2O$
Etat initial	0	0,1		0,2		Cte		0		0
A t	$\xi$	$0,1 - \xi$		$0,2 - 5\xi$		Cte		$3\xi$		$3\xi$
A $t_\infty$ (état final)	$\xi_{max}$	$0,1 - \xi_{max}$		$0,2 - 5\xi_{max}$		Cte		$3\xi_{max}$		$3\xi_{max}$
	16	$0,1 - 0,04 = 0,06$		0		Cte		$3 \times 0,04 = 0,12$		$3 \times 0,04 = 0,12$

Si  $IO_3^-$  est l'espèce limitante, dans l'état final  $0,1 - \xi_{max,1} = 0$  soit  $\xi_{max,1} = 0,1$  mol ;

Si  $I^-$  est l'espèce limitante, dans l'état final  $0,2 - 5\xi_{max,2} = 0$  soit  $\xi_{max,2} = \frac{0,2}{5}$  mol <  $\xi_{max,1} = 0,1$  mol ;

C'est donc  $I^-$  qui est l'espèce limitante, avec  $\xi_{max,2} = \frac{0,2}{5}$  mol = 0,04 mol

### Exercice 11. Bilans de réaction

(mol. L <sup>-1</sup> )	avancement	$C_2H_5OH$	+	$3 O_2$	=	$2CO_2$	+	$3 H_2O$
E.I. Initial cas a)	0	0,1		0,3		0		0
A t	x	$0,1 - x$		$0,3 - 3x$ $= 3(0,1 - x)$		2x		3x
A $t_\infty$ (état final E.F.)	$x_{max}$	0		0		$2 x_{max}$		$3 x_{max}$
	$x_{max} = 0,1$	0		0		0,2		0,3
E.I. Initial cas b)	0	$10^{-2}$		$10^{-1}$		$10^{-3}$		0
A t	x	$10^{-2} - x$		$10^{-1} - 3x$		$10^{-3} + 2x$		3x
A $t_\infty$ (état final E.F.)	$x_{max}$	0		$10^{-1} - 3x_{max}$		$10^{-3} + 2x_{max}$		$3 x_{max}$
	$10^{-2}$	0		$7 \cdot 10^{-2}$		$2,1 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$

### Exercice 12. Réaction en phase gazeuse

	$PCl_5(g)$	=	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$		$n_{tot, gaz}$
EI	$n_0$		0		0		$n_0$
Et	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$n_0(1 + \alpha)$

$$P_{PCl_5}(t) = n_{PCl_5}(t) \frac{RT}{V} = n_0 \alpha \frac{RT}{V} ; P_{Tot}(t) = n_{tot, gaz}(t) \frac{RT}{V} = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V}$$

$$\text{De plus, } P_0 = n_0 \frac{RT}{V}, \text{ soit } P_{PCl_5}(t) = n_0 \alpha \frac{RT}{V} = \alpha P_0 ; P_{Tot}(t) = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V} = (1 + \alpha) P_0$$

### Exercice 13. Calculs d'activités

1. Composition de l'air :  $x_{O_2} = 0,2$  et  $x_{N_2} = 0,8$ , avec  $P_{tot} = P^\circ$

$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^\circ} = x_{O_2} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0,2 ; \quad a_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P^\circ} = x_{N_2} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0,8$$

2. Composition de l'air : 20% de molécules de  $O_2$  et 80% de molécules de  $N_2$ , soit dans une mole d'air :  $n_{O_2} = 0,2$  mol et

$$n_{N_2} = 0,8 \text{ mol. Dans le mélange : } x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{tot}} = \frac{1}{2} = 0,5 \quad x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \quad \text{et } x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{tot}} = \frac{0,8}{2} = 0,4$$

avec  $P_{tot} = P^\circ$

$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^\circ} = x_{O_2} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0,1; \quad a_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P^\circ} = x_{N_2} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0,4; \quad a_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = x_{CO_2} \frac{P_{tot}}{P^\circ} = 0,5$$

3. a)  $n = \frac{m}{M}$  avec  $M = 2M(Na) + M(S) + 14M(O) + 20M(H) = 2 \times 23 + 32 + 14 \times 16 + 20 \times 1 = 322 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{30.10^{-3}}{322} = 9,32.10^{-5} \text{ mol}$$

b) une mole de sulfate de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) libère dans l'eau après dissolution une mole de sulfate et deux moles de sodium ; on a donc :

$$a_{sulfate} = \frac{c_{sulf}}{c^\circ} = \frac{n}{Vc^\circ} = \frac{9,32.10^{-5}}{0,5} = 1,86.10^{-4} \quad a_{Na} = \frac{c_{Na}}{c^\circ} = \frac{2n}{Vc^\circ} = \frac{2 \times 9,32.10^{-5}}{0,5} = 3,73.10^{-4}$$

4. Masses molaires :

$$M(\text{ethanol}) = M_1 = 2M(C) + 6M(H) + M(O) = 36 \text{ g/mol} \quad \text{et} \quad M(\text{eau}) = M_2 = 2M(H) + M(O) = 18 \text{ g/mol}$$

On peut considérer en première approximation qu'il s'agit d'une solution aqueuse diluée, on a donc  $a(\text{eau}) = a_2 = 1$

$$a(\text{ethanol}) = a_1 = \frac{c_1}{c^\circ} = \frac{n_1}{V_{tot}c^\circ} = \frac{m_1}{V_{tot}M_1c^\circ} = \frac{\rho_1 V_1}{V_{tot}M_1c^\circ}$$

$$\text{Avec } \frac{V_1}{V_{tot}} = 5\% : a_1 = \frac{0,05 \times 0,79}{36 \times 1} = 1,1.10^{-3}$$

#### Exercice 14. Relations entre constantes d'équilibre

$$(3) = 2 \times (2) - (1) \quad \text{soit} \quad K_3^\circ = \frac{K_2^{\circ 2}}{K_1^\circ}$$

#### Exercice 15. Sens d'évolution d'un système

1) a) On a

$$Q_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 \cdot [\text{HF}]_0}{[\text{F}^-]_0 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 0 < K^\circ$$

Evolution dans le sens direct

Bilan en concentrations	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{F}^-$	=	$\text{HF}$	+	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
E.I.	$c_0$		$c_0$		0		0
E.F.	$c_0(1-\alpha)$		$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

L.A.M. :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{HF}]_{\text{éq}}}{[\text{F}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{(c_0\alpha)^2}{(c_0(1-\alpha))^2} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2$$

d'où

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 13,7\%$$

b) On a

$$Q_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 \cdot [\text{HF}]_0}{[\text{F}^-]_0 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 1 > K^\circ = 10^{-1,6}$$

Evolution dans le sens indirect : on peut par exemple considérer la réaction inverse de constante  $K^{\circ'} = \frac{1}{K^\circ} = 10^{+1,6}$

Bilan en concentrations	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{HF}$	=	$\text{F}^-$	+	$\text{CH}_3\text{COOH}$
E.I.	$c_0$		$c_0$		$c_0$		$c_0$
E.F.	$c_0(1-\alpha)$		$c_0(1-\alpha)$		$c_0(1+\alpha)$		$c_0(1+\alpha)$

L.A.M. :

$$K^{\circ'} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{F}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HF}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{(c_0(1+\alpha))^2}{(c_0(1-\alpha))^2} = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)^2$$

d'où

$$1 + \alpha = \sqrt{K^{\circ'}}(1 - \alpha) \text{ d'où } \alpha = \frac{\sqrt{K^{\circ'}} - 1}{1 + \sqrt{K^{\circ'}}} = 72,6\%$$

- 3)  $Q_{r,0} = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]_0[\text{HO}^-]_0^2} = \frac{1}{2.10^{-4} \times 4.10^{-8}} = \frac{1}{8} 10^{12} > K^{\circ} = 10^{5,2}$  : évolution dans le sens indirect, or en l'absence de produit dans l'état initial, absence de réaction : il ne se passe rien.

### Autre méthode

1. On a :

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{F}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HF}]}$$

- (a) donc  $Q = 0 < K^{\circ}$  on évolue dans le sens direct Le tableau d'avancement se met sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH <sub>3</sub> COOH	+	F <sup>-</sup>	=	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	HF
$t = 0$	$c_0$		$c_0$		0		0
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$x$		$x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^{\circ} = Q_{\text{eq}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^{\circ}} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^{\circ}}}{1 + \sqrt{K^{\circ}}} = 13,7\%$$

On trouve  $\alpha > 0$  ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens direct!

- (b) donc  $Q = 1 > K^{\circ}$  on évolue dans le sens indirect

Le tableau d'avancement se met maintenant sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH <sub>3</sub> COOH	+	F <sup>-</sup>	=	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	HF
$t = 0$	$c_0$		$c_0$		$c_0$		$c_0$
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$c_0 + x$		$c_0 + x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 + \alpha)$		$c_0(1 + \alpha)$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^{\circ} = Q_{\text{eq}} = \frac{(1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^{\circ}} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^{\circ}} - 1}{1 + \sqrt{K^{\circ}}} = -72,6\%$$

On trouve  $\alpha < 0$  ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens indirect!

- (c) donc  $Q = 10^{-2} < K^{\circ}$  on évolue dans le sens direct

Le tableau d'avancement se met maintenant sous la forme (en introduisant le taux de conversion) :

	CH <sub>3</sub> COOH	+	F <sup>-</sup>	=	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	HF
$t = 0$	$c_0$		$c_0$		$0,1 c_0$		$0,1 c_0$
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$0,1 c_0 + x$		$0,1 c_0 + x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(0,1 + \alpha)$		$c_0(0,1 + \alpha)$

La loi d'action des masses s'écrit alors :

$$K^{\circ} = Q_{\text{eq}} = \frac{(0,1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \frac{0,1 + \alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{K^{\circ}} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K^{\circ}} - 0,1}{1 + \sqrt{K^{\circ}}} = 5\%$$

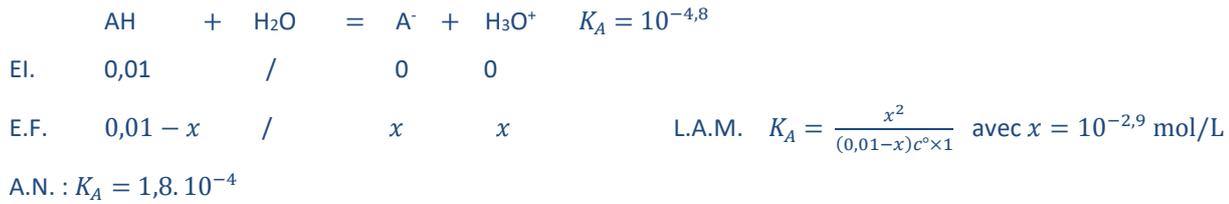
On trouve  $\alpha > 0$  ce qui est cohérent avec une réaction dans le sens direct!

2. On a cette fois :

$$Q = \frac{(c^{\circ})^3}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{12}}{8} > K^{\circ}$$

donc on évolue dans le sens indirect. Ce qui n'est pas possible puisqu'on n'a pas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Donc le système reste dans l'état initial (hors équilibre).

**B) Utilisation de la L.A.M. : réaction acido-basique avec un acide moyen**



**C) Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon**

1) Tableau d'avancement de la réaction :

Bilan en moles	C (s)	+ ZnO (s)	= CO (g)	+ Zn (g)	$n_{\text{tot,gaz}}$
E.I.	$n_0$	$n_0$	0	0	0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$2\xi_{\text{éq}}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K^{\circ} = 11,8 = \frac{a_{\text{CO,éq}} a_{\text{Zn,éq}}}{a_{\text{C,éq}} a_{\text{ZnO,éq}}} = \frac{P_{\text{CO,éq}} P_{\text{Zn,éq}}}{P^{\circ 2} \times 1 \times 1} = \frac{x_{\text{CO,éq}} x_{\text{Zn,éq}} P_{\text{éq}}^2}{P^{\circ 2}} = \frac{n_{\text{CO,éq}} n_{\text{Zn,éq}} \left(\frac{P_{\text{éq}}}{P^{\circ}}\right)^2}{n_{\text{tot,gaz}}^2} = \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{2\xi_{\text{éq}}}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

Soit

$$P_{\text{éq}} = 2\sqrt{K^{\circ}} P^{\circ} = 6,87 \text{ bar}$$

Remarque : on pouvait également directement écrire, au regard de l'absence de produits dans l'état initial et de la stoechiométrie de la réaction, que  $x_{\text{CO,éq}} = x_{\text{Zn,éq}} = \frac{1}{2}$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits,  $P_{\text{éq}} V = n_{\text{tot,gaz}} RT = 2\xi_{\text{éq}} RT$  soit  $\xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}} V}{2RT} = 0,318 \text{ mol}$ .

- 2) On a  $\xi_{\text{éq}} < n_0$  : à l'équilibre, le nombre de moles final  $n_0 - \xi_{\text{éq}}$  de C (s) et de ZnO (s) est non nul, l'équilibre est bien atteint, et la pression  $P_F$  régnant dans l'enceinte est  $P_F = P_{\text{éq}} = 6,87 \text{ bar}$ .
- 3)  $\forall n_0 \geq \xi_{\text{éq}}$ , l'équilibre est bien atteint, soit  $P_F = P_{\text{éq}}$ . En revanche,  $\forall n_0 < \xi_{\text{éq}}$ , il y a rupture d'équilibre, avec  $\xi_{\text{max}} = n_0$  et  $P_F V = n_{\text{tot,gaz}} RT = 2n_0 RT$  soit  $P_F = \frac{2n_0 RT}{V}$ .

**D) Réaction très avancée ou très peu avancée**

1) Absence de réactifs dans l'état initial,  $Q_r = 0$ , avancement dans le sens direct. Tableau d'avancement :

Bilan en mol / L	$\text{CO}_3^{2-}$	+ $2\text{H}_3\text{O}^+$	= $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
E.I.	$10^{-3}$	$10^{-2}$	0 /
E.F.	$10^{-3} - x$	$10^{-2} - 2x$	$x$ /
E.F. approché	$\varepsilon$	$8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$ /

Avec  $K^{\circ} = 10^{16,7} \gg 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, avec consommation complète du réactif limitant, soit ici  $x \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$  et  $\varepsilon = 10^{-3} - x \ll 10^{-3} \text{ mol/L}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K_s = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times 1}{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{x}{(10^{-3} - x)(10^{-2} - 2x)^2} \approx \frac{10^{-3}}{\varepsilon (8 \cdot 10^{-3})^2} = 10^{16,7}$$

Soit  $\varepsilon = \frac{10^{-13,7}}{64} = 3,1 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$  : on a bien  $\varepsilon = 10^{-3} - x \ll 10^{-3} \text{ mol/L}$ , hypothèse validée.

2) Absence de réactifs dans l'état initial,  $Q_r = 0$ , avancement dans le sens direct. Tableau d'avancement :

Bilan en mol / L	$\text{NH}_4^+$	+ $\text{H}_2\text{O}$	= $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
E.I.	$10^{-2}$	/	0 0
E.F.	$10^{-2} - x$	/	$x$ $x$

E.F. approché	$10^{-2}$	/	$\varepsilon$	$\varepsilon$
---------------	-----------	---	---------------	---------------

Avec  $K^\circ = 10^{-9,2} \ll 1$ , on peut faire l'hypothèse d'une réaction très peu avancée, soit ici  $10^{-2} - x \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $x = \varepsilon \ll 10^{-2} \text{ mol/L}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K_s = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \times 1} = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)} \approx \frac{\varepsilon^2}{10^{-2}} = 10^{-9,2}$$

Soit  $\varepsilon = 10^{-5,6} \text{ mol/L} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

On a bien  $\varepsilon \ll 10^{-2} \text{ mol/L}$  hypothèse validée.

## LES INCONTOURNABLES

### E) Masse, masse molaire et quantité de matière

- $M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2M(\text{O}) = 46 \text{ g/mol}$
- $m = nM$  avec  $M = M(\text{Na}) + M(\text{O}) + M(\text{H}) = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  soit  $m = 4 \text{ g}$ .
- $N = N_A n = 6,02 \cdot 10^{23} \times 0,1 = 6,02 \cdot 10^{22}$

### F) Réaction en solution aqueuse

	avancement (mol/L)	$5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+ 4 \text{ MnO}_4^-$		$+12 \text{ H}_3\text{O}^+$	$= 5 \text{ CH}_3\text{COOH}$	$+ 4 \text{ Mn}^{2+}$	$+23 \text{ H}_2\text{O}$
Etat initial	0	0,01	0,009	Cte	0	0	/	/
A t	x	$0,01 - 5x$	$9 \cdot 10^{-3} - 4x$	Cte	5x	4x	/	/
A $t_1$	$x_1 = 5 \cdot 10^{-4}$	0,0075	$7 \cdot 10^{-3}$	cte	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	/	/
A $t_\infty$ (état final)	$x_{\text{max}}$	$0,01 - 5x_{\text{max}}$	$9 \cdot 10^{-3} - 4x_{\text{max}}$	Cte	$5x_{\text{max}}$	$4x_{\text{max}}$	/	/
	$2 \cdot 10^{-3}$	0	$10^{-3}$	Cte	0,01	$8 \cdot 10^{-3}$	/	/

Si  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  est l'espèce limitante, dans l'état final  $0,01 - 5x_{\text{max},1} = 0$  soit  $x_{\text{max},1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ;

Si  $\text{MnO}_4^-$  est l'espèce limitante, dans l'état final  $9 \cdot 10^{-3} - 4x_{\text{max},2} = 0$  soit

$$x_{\text{max},2} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{4} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > x_{\text{max},1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

C'est donc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  qui est l'espèce limitante, avec  $x_{\text{max},1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

A un instant  $t$  quelconque,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,0075 \text{ mol.L}^{-1} = 0,01 - 5x$ , et en particulier à  $t_1$ , d'où :

$$x_1 = \frac{(0,01 - 0,0075)}{5} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour que les proportions initiales soient stœchiométriques, il aurait fallu  $4 \text{ MnO}_4^-$  pour  $5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , soit pour  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de permanganate, il aurait fallu  $0,01 \times \frac{4}{5} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de permanganate.

### G) Combustion dans la fusée Ariane

- $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{ N}_2\text{O}_4 = 3 \text{ N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$  ;
- Masse molaire du DHMA :  $M(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2) = 2M(\text{C}) + 8M(\text{H}) + 2M(\text{N}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre de moles de DHMA consommées :  $n_{\text{DHMA}} = \frac{m}{M} = 8 \cdot 10^5 \text{ mol}$  avec  $m = 48 \text{ tonnes} = 48 \cdot 10^6 \text{ g}$  masse de DHMA.

**attention aux unités !! il faut convertir la masse en g, la masse molaire étant en  $\text{g.mol}^{-1}$ , pour obtenir des moles.**

Avec  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 + 2 \text{ N}_2\text{O}_4 = 3 \text{ N}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2$ , le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  formé est  $n_{\text{CO}_2} = 2n_{\text{DHMA}} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ mol}$ .

Volume de  $\text{CO}_2$  :  $V(\text{CO}_2) = n_{\text{CO}_2} V_m = 3,8 \cdot 10^7 \text{ L} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ m}^3$ .

## H) Acide sulfurique concentré

Soient  $w_1$  la fraction massique d'acide sulfurique dans la solution aqueuse,  $w_2$  celle en eau ;

$c_1$  la concentration de l'acide sulfurique dans la solution aqueuse ;

$m_1$  et  $m_2$  respectivement les masses en acide sulfurique et en eau dans la solution aqueuse ;

$M_1$  la masse molaire de l'acide sulfurique.

La densité de la solution est  $d = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}}$ , avec  $\rho_{sol} = \frac{m_{tot}}{V}$ , or  $w_1 = \frac{m_1}{m_{tot}} = \frac{n_1 M_1}{m_{tot}} = \frac{c_1 V M_1}{m_{tot}}$ , d'où  $m_{tot} = \frac{c_1 V M_1}{w_1}$ , et

$$d = \frac{m_{tot}}{V \rho_{eau}} = \frac{c_1 M_1}{w_1 \rho_{eau}}; \quad \text{A.N. : } d = 1,84.$$

## I) Synthèse du paracétamol

1) para-aminophénol :  $M(C_6H_7ON) = 6M(C) + 7M(H) + M(O) + M(N) = 109 \text{ g/mol}$  et  $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

anhydride acétique :  $M(C_4H_6O_3) = 4M(C) + 6M(H) + 3M(O) = 118 \text{ g/mol}$   $m = \mu V$  et

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\mu V}{M_2} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2) Tableau d'avancement

<b>Bilan en mol</b>	$C_6H_7ON$	+	$C_4H_6O_3$	=	$C_8H_9O_2N$	+	$C_2H_4O_2$
<b>E.I.</b>	$n_1$		$n_2$		0		0
<b>E.F.</b>	$n_1 - \xi_F$		$n_2 - \xi_F$		$\xi_F$		$\xi_F$
	0		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$5,5 \cdot 10^{-2}$		$5,5 \cdot 10^{-2}$

Réactif limitant :  $C_6H_7ON$ , d'où dans le cadre d'une réaction totale  $n_1 - \xi_F = 0$  et  $n_1 = \xi_F = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

3) Paracétamol :  $M(C_8H_9O_2N) = 8M(C) + 9M(H) + 2M(O) + M(N) = 151 \text{ g/mol}$

quantité de paracétamol réellement obtenue :  $n_{exp} = \frac{m_{exp}}{M} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

$$\text{Rendement : } r = \frac{n_{exp}}{n_{théo}} = \frac{m_{exp}}{M n_1} = \frac{3,4}{5,5} = 62 \%$$

Plusieurs explications possibles : réaction non quantitative, pertes au cours des différentes opérations (mesures des quantités, mélanges des réactifs, séparation des produits, pesée de la masse finale, etc.)

## J) Utilisation de la L.A.M. dans le domaine acido-basique

### 1) Calcul d'un pH

Réaction de  $HCOOH$  (base faible) sur l'eau :

<b>Bilan en concentrations</b>	$HCOO^-$	+	$H_2O$	=	$HCOOH$	+	$HO^-$
$t = 0$	$c$						
<b>EF</b>	$c - x$				$x$		$x$

Pour caractériser l'état final d'équilibre, on exprime la constante de cet équilibre en fonction des concentrations des différents constituants donc en fonction de  $x$ , seule inconnue :

$$\text{L.A.M. : } K^o = K_b = \frac{a_{HCOOH, \text{éq}} \cdot a_{HO^-, \text{éq}}}{a_{HCOO^-, \text{éq}} \cdot a_{H_2O, \text{éq}}} = \frac{[HCOOH] \cdot [HO^-]}{[HCOO^-] \cdot 1 \cdot c^0} = \frac{x^2}{c^0(c-x)} = \frac{x^2}{(c-x)}$$

( $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , les autres concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

On peut résoudre cette équation du second degré ou faire un bilan simplifié en exploitant  $K^o = K_b = 10^{-10,2} < 10^{-3}$ , en faisant l'hypothèse d'une réaction très peu avancée soit l'**hypothèse**  $x \ll c$ , d'où :

$$K_b = \frac{x^2}{(c-x)} \approx \frac{x^2}{c} \text{ donc } x \approx \sqrt{K_b c} = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Validité :**  $x \ll c$ , ce qui justifie le calcul approché.

Bilan :  $[\text{HO}^-] = [\text{HCOOH}] = x = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HCOO}^-] = c - x \approx c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  or dans l'eau on peut toujours exprimer le produit ionique de l'eau soit :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{ainsi } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left( \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} \right) = -\log \left( \frac{K_e}{x} \right) = 8,4$$

## 2) Réaction entre un acide faible et une base faible

Soit la réaction  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOO}^- = \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$  de constante  $K^\circ = 0,1$ .

Bilan en concentrations	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{HCOO}^-$	=	$\text{HCOOH}$	+	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
E.I.	$C_0$		$C_0$				
E.F.	$C_0 - x$		$C_0 - x$		$x$		$x$

L.A.M. :  $K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{(C_0 - x)^2}$  ( $C_0$  disparaît) donc  $\sqrt{K} = \frac{x}{C_0 - x}$  d'où  $x = \frac{C_0 \sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi  $[\text{HCOOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HCOO}^-] = c - x = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$

**ATTENTION:** ne pas confondre  $c^\circ =$  concentration de référence présente dans l'activité d'une espèce en solution et dans cet exercice  $c_0 =$  concentration initiale.

## 3) Mélange acido-basique

Concentrations introduites de tous les constituants dans le mélange :  $C_i = \frac{n_i}{V_{\text{total}}} = \frac{c V_1}{V_{\text{total}}}$  (valeurs dans le tableau ci-dessous) ;

Attention !!! il y a dilution !

Quotient réactionnel initial :  $Q_{r,i} = \frac{(C_2)(C_3)}{(C_1)(C_4)} = 0,33 < K^\circ$  donc l'évolution du mélange a lieu dans le sens direct.

L'avancement  $x$  sera positif.

**Tableau d'avancement volumique, donc en concentrations :**

Bilan en concentrations en $\text{mol.L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NH}_3$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{NH}_4^+$
E.I.	$C_1 = 3,8 \cdot 10^{-3}$		$C_4 = 2,5 \cdot 10^{-3}$		$C_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$		$C_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$
E.F.	$C_1 - x$		$C_4 - x$		$C_3 + x$		$C_2 + x$

**Etude de l'état final d'équilibre :**

- Rigoureusement :**

L.A.M. :  $K^\circ = \frac{(C_2 + x)(C_3 + x)}{(C_1 - x)(C_4 - x)}$  qui donne une équation du 2nd degré :

$$(K^\circ - 1)x^2 - (K^\circ C_1 + K^\circ C_4 + C_2 + C_3)x + K^\circ C_1 C_4 - C_2 C_3 = 0$$

Les 2 solutions sont  $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $2,4994 \cdot 10^{-3}$  arrondi à 2 CS)

**Choix :** Elles sont toutes les 2 positives mais comme toutes les concentrations finales doivent être positives seule

$$x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ convient.}$$

- Calcul simplifié.**

La valeur de  $K^\circ$  est supérieure à  $10^3$ , on peut donc réaliser un bilan simplifié en considérant que le réactif limitant est pratiquement entièrement consommé :

$C_4 - x = \varepsilon$ , donc  $x = C_4 - \varepsilon \approx C_4$  en supposant  $\varepsilon \ll C_4$  soit  $x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (même valeur que la valeur rigoureuse arrondie à 2 CS)

- Concentrations finales:**

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1 - x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_3 + x = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_2 + x = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = \varepsilon \text{ est obtenue avec la constante d'équilibre } [\text{NH}_3] = \varepsilon = \frac{(C_2 + x)(C_3 + x)}{(C_1 - x)K^0} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Vérification : cette valeur de  $\varepsilon$  est bien négligeable devant  $C_4$ . Le raisonnement par bilan simplifié est ainsi justifié.

## K) Evolution d'un mélange initial, loi de modération

1) a) Réaction de dissolution du solide :

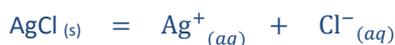


Tableau d'avancement

<b>Bilan en mol</b>	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$		
<b>E.I.</b>	$n_0$	0	0
<b>E.F.</b>	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$

A l'équilibre, d'après la L.A.M. :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+_{\text{éq}}][\text{Cl}^-_{\text{éq}}]}{1 \times 1} = [\text{Ag}^+_{\text{éq}}][\text{Cl}^-_{\text{éq}}] = \frac{\xi_{\text{éq}}^2}{V^2} = s^2$$

$$\text{Soit } \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} = [\text{Ag}^+_{\text{éq}}] = [\text{Cl}^-_{\text{éq}}] = s = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

a) Masse de solide restant :

$$m_{\text{AgCl}} = n_{\text{AgCl}} M_{\text{AgCl}} = (n_0 - \xi_{\text{éq}}) M_{\text{AgCl}}$$

$$m_{\text{AgCl}} = m_0 - \sqrt{K_s} V M_{\text{AgCl}} = 0,928 \text{ mg}$$

2) a) La dissolution du chlorure de sodium NaCl entraîne une forte augmentation de la concentration en ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . Il va donc y avoir déplacement de l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent dans le sens inverse, diminuant la quantité de solide passant en solution (donc diminution de la solubilité : on parle d'effet d'ion commun).

b) Tableau d'avancement avec  $n = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

<b>Bilan en mol</b>	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$		
<b>E.I.</b>	$n_0$	0	$n$
<b>E.F.</b>	$n_0 - \xi'_{\text{éq}}$	$\xi'_{\text{éq}}$	$n + \xi'_{\text{éq}}$

$$K_s = [\text{Ag}^+_{\text{éq}}][\text{Cl}^-_{\text{éq}}] = \frac{\xi'_{\text{éq}}(n + \xi'_{\text{éq}})}{V^2} = 10^{-10}$$

Constante d'équilibre faible : Hypothèse réaction très peu avancée :  $\xi'_{\text{éq}} \ll n$ , soit

$$K_s = [\text{Ag}^+_{\text{éq}}][\text{Cl}^-_{\text{éq}}] \approx \frac{\xi'_{\text{éq}} n}{V^2} = 10^{-10}$$

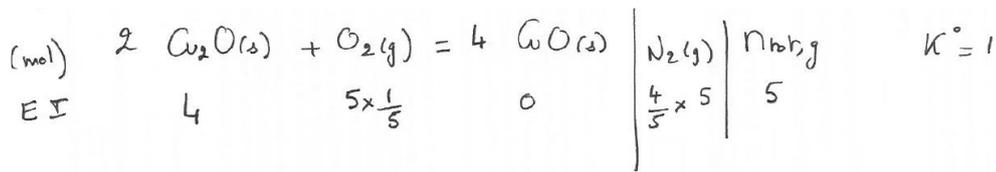
$$s' = \frac{\xi'_{\text{éq}}}{V} = \frac{K_s V}{n} = [\text{Ag}^+_{\text{éq}}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Validité : on a bien  $\xi'_{\text{éq}} \ll n$ , hypothèse cohérente, et  $s' < s$  : diminution de solubilité par effet d'ion commun.

$$\text{On a alors } [\text{Cl}^-_{\text{éq}}] \approx \frac{n}{V} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

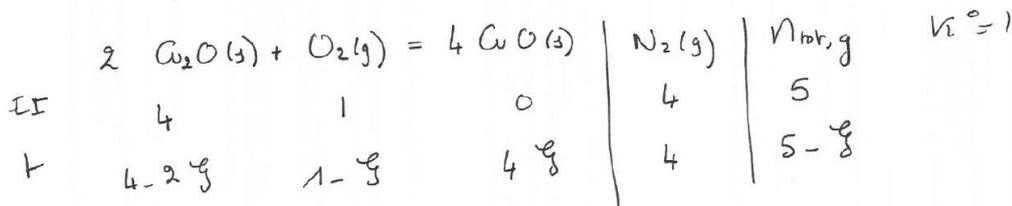
## L) Oxydation par voie sèche : mélange hétérogène

L'air contient 20% de  $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$ , donc Etat initial : dans les 5 moles d'air : 4 moles de  $\text{N}_2$ , inerte (composant spectateur) et 1 mol de  $\text{O}_2$ .



$$Q_0 = \frac{P^\circ \times 1}{1 \times P_{\text{O}_2}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT_i}{V} \quad \text{AN : } P_{\text{O}_2} = 364 \text{ bar}$$

$$Q_0 = \left( \frac{1}{364} \right) < K^\circ = 1 \quad \text{Evolution dans le sens direct.}$$



$$\text{A l'équilibre, L.A.M. : } K^\circ = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2, \text{éq}}} = \frac{P^\circ V}{(1 - \xi_e) RT}$$

$$\xi_e = 1 - \frac{P^\circ V}{K^\circ RT} = 0,896 \text{ mol} \quad P_F = \frac{n_{\text{tot,g}} RT_i}{V} = \frac{(5 - \xi_{\text{éq}}) RT_i}{V} = 39,6 \text{ bar}$$

- 2) Idem, mais au regard de la composition initiale,  $\xi_e = 0,896 \text{ mol}$  ne peut être atteint : il y a rupture d'équilibre, avec consommation totale du réactif limitant, ici le  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ , soit  $\xi'_F = \xi_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$   $P'_F = 43,4 \text{ bar}$

### M) Numérique - Évolution de l'équilibre de formation du bromure de nitrosyle (corrigé J. Kieffer)

1. On peut trouver  $\xi_{\text{éq}}$  par dichotomie (en multipliant par  $((n_{1,0} - 2\xi_f)^2(n_{2,0} - \xi_f))$  pour éviter la divergence)

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
#question 1
K1=13.2
a=.289
n1=4.81e-3
n2=1.88e-3
R=8.314

def dichotomie(f,a,b):
    c=(a+b)/2

    while (np.abs(f(c))>1e-9):
        if (f(a)*f(c)>0):
            a=c
        else:
            b=c
            c=(a+b)/2

    return c

def eq(x):
    return a*x**2-K1*(n1-2*x)**2*(n2-x)

xeq=dichotomie(eq,0,n2)

print(r'$\xi_{\text{éq}}$'+='{:.2e} mol'.format(xeq))

```

$\xi_{\text{éq}} = 7.51 \times 10^{-4} \text{ mol}$

2. on peut intégrer analytiquement cette relation pour trouver :

$$\ln(K(T_1)) - \ln(K(T_0)) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

on peut aussi procéder à une intégration numérique simpliste

```
#question 2
T0=333
T1=400
drH=-16e3
#on peut le faire analytiquement
def K(T):
    return np.exp(np.log(K1)+drH/R*(1/T0-1/T))

#on peut aussi faire de l'intégration numérique pure...
intervalle_T=np.linspace(T0,T1,1000)
dT=intervalle_T[1]-intervalle_T[0]
lnK2=np.log(K1)
for valeur_T in intervalle_T:
    lnK2+=drH/R/valeur_T**2*dT

K2=np.exp(lnK2)
K2=np.exp(lnK2)
print("valeur numérique de K(400 K) : {:.2e}".format(K2))
print("valeur analytique de K(400 K) : {:.2e}".format(K(T1)))

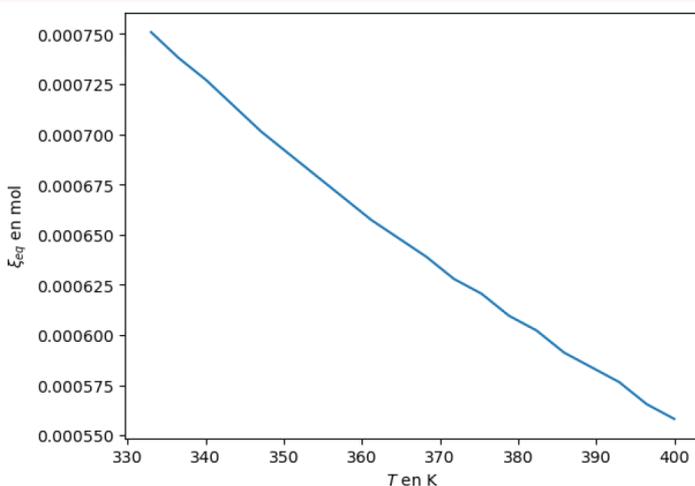
#sans surprise les deux donnent le même résultat dans la suite
#j'utilise les valeurs analytiques
valeur numérique de K(400 K) : 5.01e+00
valeur analytique de K(400 K) : 5.01e+00
```

3. ici on peut argumenter que comme  $\Delta_r H^\circ < 0$  alors  $\ln(K)$  est une fonction décroissante de  $T$ . La fonction  $\ln$  étant monotone croissante, on en déduit que  $K$  est une fonction décroissante

de la température. Dès lors il est "évident" qu'une élévation de  $T$  va diminuer l'avancement... Pour les sceptiques, il est également possible de calculer  $\xi_{eq}(T)$  et de le tracer ...

```
#question 3 : on peut trouver xi_eq pour plusieurs T et tracer
N=20
intervalle_T=np.linspace(T0,T1,N)
xieq=np.zeros(N)
for i in range(N):
    T=intervalle_T[i]
    def eq2(x):
        return a*x**2-K(T)*(n1-2*x)**2*(n2-x)
    xieq[i]=dicho(eq2,0,n2)

plt.plot(intervalle_T,xieq)
plt.xlabel(r'$T$ en K')
plt.ylabel(r'$\xi_{eq}$ en mol')
plt.show()
```



## EXERCICES COMPLEMENTAIRES

### Exercice 40. Composition d'atomes et d'ions

1.  $H^+$  contient un proton (épécétout)
2. l'aluminium est donc noté  ${}^{27}_{13}Al$ .  $Al^{3+}$  contient donc 10 électrons (comme le néon Ne).
3. un atome de chlore contient : 17 protons, 18 neutrons et 17 électrons.  $Cl^-$  contient alors 17 protons, 18 neutrons et 18 électrons (comme l'argon Ar).

### Exercice 41. César vit-il encore en chacun de nous ?

1)  $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \approx 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 2) Modèle simple où pression, pesanteur et température sont uniformes avec l'altitude notamment.

Surface de la Terre  $S = 4\pi R_T^2$  soumise à la force liée à la pression atmosphérique = poids de l'atmosphère, d'où masse  $m_{atm} = \frac{P_0 S}{g} = n_{air} M_{air}$  d'où  $n_{air} = 1,8 \cdot 10^{20} \text{ mol}$ . Volume  $V_{air} = n_{air} V_m = 4,3 \cdot 10^{21} \text{ L}$ .

- 3) Dans le volume  $V_e = 1 \text{ L}$  expiré par Jules César, il y a  $n_e N_A = \frac{V_e}{V_m} N_A = 2,5 \cdot 10^{22}$  molécules.

Depuis la date de sa mort on peut supposer que ces molécules se sont réparties dans l'atmosphère de façon homogène, avec  $V_{air} = 4,3 \cdot 10^{21} \text{ L}$ ; on a alors un nombre de molécules par litre de  $2,5 \cdot 10^{22} / 4,3 \cdot 10^{21} = 5,8$ .

Ainsi, en inspirant 0,5 L d'air, on inspire donc environ 3 molécules du dernier souffle de Jules César !

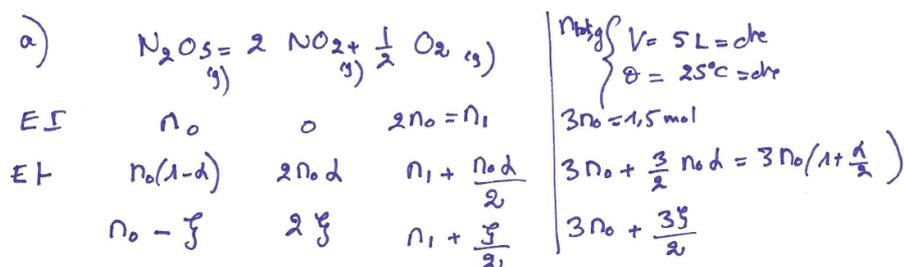
(malgré le modèle simpliste, l'idée est bonne car il y a un nombre très élevé de molécules par litre d'air, nombre supérieur au nombre de litres d'air dans l'atmosphère).

### Exercice 42. Gazinière

$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$ ; conditions non stœchiométriques;  $x_{max} = 1 \text{ mol}$ ;

1 mol  $CH_4$  et 2 mol  $O_2$  consommées, 1 mol  $CO_2$  et 2 mol  $H_2O$  formées. Il reste 1 mol de  $O_2$ .

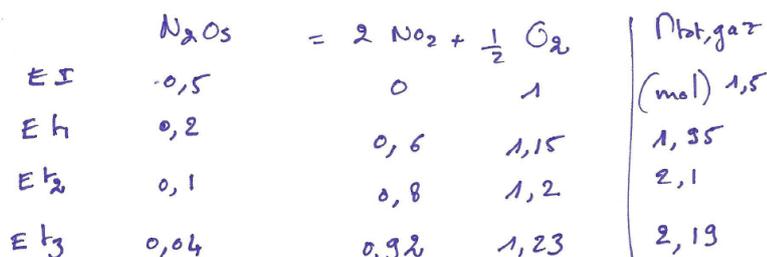
#### N) Réaction en phase gazeuse



A  $t_1$ ,  $n_0 - \xi_1 = 0,5 - \xi_1 = 0,2 \text{ mol} \Leftrightarrow \xi_1 = 0,3 \text{ mol}$

A  $t_2$ ,  $2\xi_2 = 0,8 \text{ mol} \Leftrightarrow \xi_2 = 0,4 \text{ mol}$

A  $t_3$ ,  $n_1 + \frac{\xi_3}{2} = 1 + \frac{\xi_3}{2} = 1,23 \text{ mol} \Leftrightarrow \xi_3 = 0,46 \text{ mol}$



$$P_{tot} = \sum_i P_i = P_{N_2O_5} + P_{NO_2} + P_{O_2} = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = n_{tot} \frac{RT}{V}$$

#### O) Equation d'état des gaz parfaits et dissociation

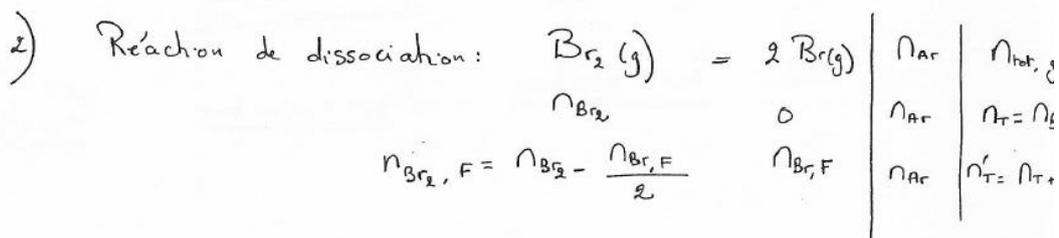
a) Modèle Gaz parfait, avec  $P_0 = 0,25$  bar et  $(T, V)$  constants : Par définition de la pression partielle, le dibrome étant

seul, on a  $P_{Br_2} = P_0 = \frac{n_{Br_2}RT}{V}$  A.N. :  $n_{Br_2} = \frac{P_{Br_2}V}{RT} = 10^{-2}$  mol.

$$\sum_i P_i = P_{tot} \Rightarrow P_{tot} = P_F = P_{Br_2} + P_{Ar} \quad (P_F = 1 \text{ bar})$$

d'où  $P_{Ar} = P_F - P_{Br_2} = P_F - P_0 = \frac{n_{Ar}RT}{V}$  soit  $n_{Ar} = \frac{(P_F - P_0)V}{RT}$

A.N. :  $n_{Ar} = 3 \cdot 10^{-2}$  mol



On a donc  $P'_F = 6,3$  bar  $= P'_F = \frac{n'_T RT'}{V} = \frac{(n_T + \frac{n_{Br, F}}{2}) RT'}{V}$

soit  $P'_F - \frac{n_T RT'}{V} = \frac{n_{Br, F} RT'}{2V} = P'_F - P_F$  et  $n_{Br, F} = \frac{2(P'_F - P_F)V}{RT'}$

De plus,  $n'_T = n_{Br, F} + n_{Br_2, F} + n_{Ar} = \frac{P'_F V}{RT'}$  d'où

$$n_{Br_2, F} = \frac{P'_F V}{RT'} - \frac{2(P'_F - P_F)V}{RT'} - n_{Ar} = \frac{(2P_F - P'_F)V}{RT'} \quad -n_{Ar} = n_{Br_2, F}$$

ou encore  $n_{Br_2, F} = n_{Br_2} - \frac{n_{Br, F}}{2}$  A.N. :  $n_{Br_2, F} = 7 \cdot 10^{-3}$  mol

Quantité de dibrome dissociée :  $\frac{n_{Br, F}}{2} = 3 \cdot 10^{-3}$  mol

$$x_{Ar, F} = \frac{n_{Ar}}{n'_T} = \frac{(P_F - P_0)V}{P'_F V} \cdot \frac{T'}{T} = x_{Ar} \quad \text{A.N. : } x_{Ar} \approx 70\%$$

$$x_{Br, F} = \frac{n_{Br, F}}{n'_T} = \frac{2(P'_F - P_F)V}{P'_F V} = x_{Br, F} \quad \text{A.N. : } x_{Br, F} = 14\%$$

$$x_{Br_2, F} = 1 - x_{Br, F} - x_{Ar, F} = 16\%$$

Enfin,  $P'_{i, F} = x_{i, F} P'_F = \frac{n'_{i, F} RT'}{V}$  ; par exemple :  $P'_{Br, F} = x_{Br, F} P'_F = \frac{n'_{Br, F} RT'}{V}$

A.N. :  $P'_{Br, F} = 0,88$  bar ;  $P'_{Br_2, F} = 1,01$  bar ;  $P'_{Ar, F} = 4,41$  bar

### Exercice 43. Équilibre de complexation

4) Concentrations initiales : ammoniac à la concentration  $c' = \frac{cV}{V+V_1} = 1 \times \frac{20}{50} = 0,4$  mol/L

solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la concentration  $c_1' = \frac{c_1 V}{V+V_1} = 10^{-2} \times \frac{30}{50} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Tableau d'avancement (voir question suivante)

<b>Bilan en mol/L</b>	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ 4 \text{NH}_3(\text{aq})$	$=$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+}$
<b>E.I.</b>	$c_1'$	$c'$		0
<b>E.F.</b>	$c_1' - x$	$c' - 4x$		$x$
	$\varepsilon$	$c' - 4c_1' = 0,376$		$c_1' = 6 \cdot 10^{-3}$

- 5) Réactif limitant : ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ; avec  $K(298 \text{ K}) = 4,0 \cdot 10^{12}$  : hypothèse réaction quasi-totale, soit  $c_1' \approx x$  et  $\varepsilon = c_1' - x \ll c_1'$   
 A l'équilibre, en exploitant la L.A.M. :

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+}}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{NH}_3(\text{aq})]^4} = \frac{c_1'}{\varepsilon(c' - 4c_1')^4} \Rightarrow$$

$$\varepsilon = [\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{c_1'}{K(c' - 4c_1')^4} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{12}(0,376)^4} = 7,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_1' = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Hypothèse validée.

#### Exercice 44. Réactions acido-basiques

1. On a (1)=(2)-(3) donc

$$K_1^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 10^{-1,6}$$

2. on peut alors faire un tableau d'avancement en n'oubliant pas de prendre en compte la dilution due au mélange des deux solutions, on a  $c_1' = c_1/2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2' = c_2/2 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5c_1'$

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{F}^-$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{HF}$
$t = 0$	$c_1'$		$5c_1'$		0		0
$t \neq 0$	$c_1' - x$		$5c_1' - x$		$x$		$x$
$t \neq 0$	$c_1'(1 - \alpha)$		$c_1'(5 - \alpha)$		$c_1'\alpha$		$c_1'\alpha$

en posant  $\alpha = \frac{x}{c_1'}$  le taux de conversion de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . La loi d'action des masses permet alors de trouver  $x$  à l'équilibre :

$$K_1^\circ = Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{HF}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{F}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(5 - \alpha)}$$

On trouve alors une équation d'ordre 2 qui permet de trouver  $\alpha = 0,290$  (l'autre solution est négative ce qui est impossible avec les conditions initiales puisque la réaction ne peut pas aller en sens inverse).

La constitution du système est alors :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_1'(1 - \alpha) = 3,55 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_1'\alpha = 1,45 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = c_1'(5 - \alpha) = 2,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{HF}] = c_1'\alpha = 1,45 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### Exercice 45. Production industrielle de chaux vive

1. Le calcaire est initialement seul donc  $Q_i = 0 < K$ , la réaction va avancer dans le sens direct. Les deux états finaux possibles sont alors soit un équilibre où il reste du calcaire, soit une rupture d'équilibre où le calcaire a disparu.

2. Si on avait équilibre, on aurait :

$$K = Q_{eq} = \frac{\overbrace{a(\text{CaO})}^{=1} a(\text{CO}_2)}{\underbrace{a(\text{CaCO}_3)}_{=1}} = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ} = \frac{p}{p^\circ} \Rightarrow p(\text{CO}_2) = p^\circ K = 0,358 \text{ bar}$$

d'où avec la loi des GP  $n(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

Cela correspondrait à un avancement  $\xi = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$  et donc une quantité minimale de  $\text{CaCO}_3$  de  $3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$  soit plus que les  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}$  introduites... Donc l'équilibre n'est pas atteint et le calcaire a disparu.

3. avec le calcul précédent, on a établi qu'on peut transformer  $3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de calcaire.

## Exercice 46. Equilibres en solution aqueuse

- on a (2) =  $2 \times$  (1) donc  $K_2 = K^2 = 81$  et (3) =  $-(1)$  donc  $K_3 = 1/K = 0,11$
- on mélange deux volumes égaux donc A et B ont tous deux la même concentration  $c_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

	A	+	B	=	2 C
$t = 0$	$c_0$		$c_0$		0
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$2x$
$t = 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$2\alpha c_0$

(a) On a alors la LAM qui s'écrit :

$$K = Q_{eq} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{2\alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}} = 0,6$$

on a alors  $[C] = 2\alpha C = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[A] = [B] = c_0(1 - \alpha) = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(b) pour  $K^\circ = 9 \times 10^{-4}$ , on aurait  $\alpha \simeq 1,5 \times 10^{-2}$

et pour  $K^\circ = 9 \times 10^2$ , on aurait  $\alpha = \frac{30}{32} = 0,94 \simeq 1$

3. on aurait cette fois

	A	+	B	=	2 C
$t = 0$	$c_0$		$c'_0$		0
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c'_0 - x$		$2x$

donc avec la LAM

$$K = \frac{4x^2}{(c_0 - x)(c'_0 - x)} \Rightarrow x^2(4/K - 1) + (c_0 + c'_0)x - c_0c'_0 = 0$$

(a) pour  $c'_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on aurait  $x = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (l'autre solution est supérieure à  $c'_0$ ). On a alors converti 99% de A (environ)...

(b) On veut maintenant  $x = \alpha c_0$  donc

$$x^2(4/K - 1) + (c_0 + c'_0)x - c_0c'_0 = 0 \Rightarrow c'_0 = c_0 \frac{\alpha^2(4/K - 1) + \alpha}{1 - \alpha} = 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. on a cette fois

$$Q_i = \frac{4c_0^2}{c_0^2} = 4 < K \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct}$$

	A	+	B	=	2 C
$t = 0$	$c_0$		$c_0$		$c_0$
$t \neq 0$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$c_0 + 2x$
$t \neq 0$	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 + 2\alpha)$

On a alors

$$K = \frac{(1 + 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \sqrt{K} = \frac{1 + 2\alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{K} - 1}{2 + \sqrt{K}} = 0,4$$

5) Lorsqu'on augmente (toutes choses égales par ailleurs) les quantités de réactifs, l'équilibre se déplace dans le sens direct, soit dans le sens de formation des produits, donc de consommation des réactifs.

Plus une réaction a une constante d'équilibre élevée, plus, toutes choses égales par ailleurs, son avancement de réaction dans le sens direct sera élevé.

Lorsque l'un des réactifs est en excès, cela augmente l'avancement de la réaction concernée. Réciproquement, si l'un des produits est présent à l'état initial, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.

### Exercice 47. Hydrolyse de l'ATP (d'après Agro-Véto BCPST 2013)

💡 1 ou 2 | ✖️ 1

1. on peut calculer le quotient réactionnel initial :

$$Q_i = \frac{a(\text{HPO}_4^{2-})a(\text{ADP}^{3-})a(\text{H}^+)}{a(\text{ATP}^{4-})\underbrace{a(\text{H}_2\text{O})}_{=1}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{ADP}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{ATP}^{4-}]} = 6,7 \times 10^{-12} < K$$

Donc la réaction évolue dans le sens direct.

2.

	ATP <sup>4-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	=	ADP <sup>3-</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
t = 0	2,25 × 10 <sup>-3</sup>		-		2,5 × 10 <sup>-4</sup>		6 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>-7</sup>
t ≠ 0	2,25 × 10 <sup>-3</sup> - x		-		2,5 × 10 <sup>-4</sup> + x		6 × 10 <sup>-4</sup> + x	1 × 10 <sup>-7</sup>

A l'équilibre, on peut appliquer la LAM (l'expression du quotient réactionnel a déjà été calculée avant ...) :

$$K = \frac{(2,5 \times 10^{-4} + x)(6 \times 10^{-4} + x) \times 1 \times 10^{-7}}{2,25 \times 10^{-3} - x}$$

on a  $K/[\text{H}^+] \gg 1$  donc il paraît raisonnable de supposer la réaction quasi totale ... soit  $x \approx 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{ATP}^{4-}] = \epsilon \ll 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Avec cet hypothèse, on aurait :

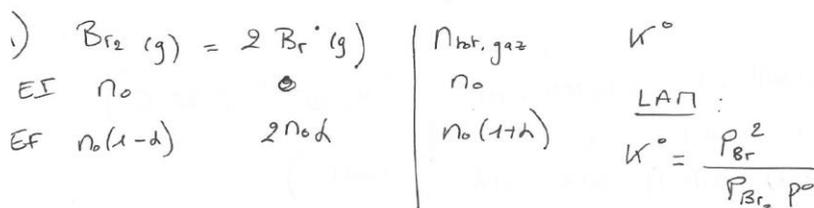
$$\frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{2,5 \times 10^{-3} \cdot 2,85 \times 10^{-3}}{\epsilon} \Rightarrow \epsilon = \frac{7,1 \times 10^{-6}}{2,2 \times 10^5} = 3,2 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse est tout à fait vérifiée et on a :

$$[\text{ATP}^{4-}] = 3,2 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{ADP}^{3-}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{HPO}_4^{2-}] = 2,85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On aurait pu "naïvement" penser que comme  $K$  est "faible" la réaction est peu avancée mais le pH fixé a déplacé la réaction vers une réaction totale...

### P) Dissociation en phase gazeuse



2) Avec  $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$        $K^\circ = \frac{4n_0^2\alpha^2}{n_0^2(1-\alpha)(1+\alpha)} \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P_1}{P^\circ} = 3,6 \cdot 10^{-3}$       avec  $\alpha = 0,03, P_{\text{tot}} = P^\circ = 1 \text{ bar} = P_1$

3) A Température constante, la constante d'équilibre  $K^\circ$  reste constante. En exploitant de la même manière la L.A.M. :

$$K^\circ = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P_2}{P^\circ} \underset{\substack{\approx \\ \text{Hypothèse} \\ \alpha_2 \ll 1}}{\approx} 4\alpha^2 \frac{P_2}{P^\circ} \Rightarrow \boxed{\alpha = \left(\frac{K^\circ P^\circ}{4P_2}\right)^{1/2} = 0,042}$$

2 Lorsque la pression diminue, la réaction est déplacée dans le sens direct, soit dans le sens de l'augmentation du nombre de moles total de gaz donc de la pression : loi de modération, les conséquences s'opposant aux causes leur ayant donné naissance.

3)  $d = \frac{\rho_{\text{mél}}}{\rho_{\text{air}}} \underset{\substack{\approx \\ \text{G.P.}}}{=} \frac{M_{\text{mél}}}{M_{\text{air}}} = \frac{\sum_i x_i M_i}{M_{\text{air}}} = \frac{2\alpha d_{\text{Br}} + (1-\alpha)d_{\text{Br}_2}}{1+\alpha}$

$$d_{\text{Br}_2} = \frac{M_{\text{Br}_2}}{M_{\text{air}}} = \frac{2M_{\text{Br}}}{M_{\text{air}}} = 2d_{\text{Br}} \Rightarrow d = \frac{2\alpha + 2 - 2\alpha}{1+\alpha} \quad \boxed{d = \frac{2}{1+\alpha} d_{\text{Br}} = \frac{2}{1+\alpha} \frac{M_{\text{Br}}}{M_{\text{air}}}}$$

la densité diminue lorsque le taux d'avancement augmente :  $d_{1,\text{éq}} = 5,39$        $d_{2,\text{éq}} = 5,33$

### Q) Procédé DEACON (phase gazeuse)

Composition de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote, soit à l'état initial pour 4 mol d'air, 0,8 mol de dioxygène et 3,2 mol de diazote.

1) Tableau d'avancement de la réaction :

Bilan en moles	4 HCl (g)	+ O <sub>2</sub> (g)	= 2 H <sub>2</sub> O (g)	+ 2 Cl <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	<i>n</i> <sub>tot, gaz</sub>
E.I.	<i>n</i> <sub>0</sub> = 1	<i>n</i> <sub>1</sub> = 0,8	0	0	4 <i>n</i> <sub>1</sub> = 3,2	<i>n</i> <sub>0</sub> + <i>n</i> <sub>1</sub>
E.F.	<i>n</i> <sub>0</sub> - 4ξ <sub>éq</sub>	<i>n</i> <sub>1</sub> - ξ <sub>éq</sub>	2 ξ <sub>éq</sub>	2 ξ <sub>éq</sub>		<i>n</i> <sub>0</sub> + 4 <i>n</i> <sub>1</sub> - ξ <sub>éq</sub>

A l'équilibre, d'après les coefficients stœchiométriques et la composition initiale :

On a à l'équilibre :  $P_{O_2} = n_{O_2} P = 2 P_{Cl_2} = 2 n_{Cl_2} P$

soit  $n_{O_2} = 2 n_{Cl_2}$  ou  $0,8 - \xi_e = 2 \times 2 \xi_e = 4 \xi_e$

soit  $\xi_e = \frac{0,8}{5} \text{ mol}$   $\xi_e = 0,16 \text{ mol}$

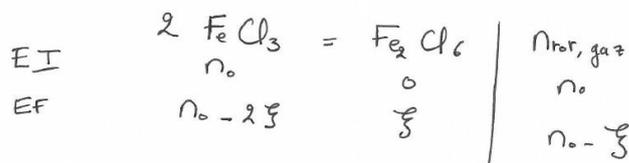
De plus, LAM :  $K^\circ = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_{Cl_2}^2 a_{H_2O}^2}{a_{O_2} a_{HCl}^4}$

$$K^\circ = \frac{P_{Cl_2}^2 P_{H_2O}^2 P^\circ}{P_{O_2} P_{HCl}^4} = \frac{x_{Cl_2}^2 x_{H_2O}^2 P^\circ}{x_{O_2} x_{HCl}^4 P} = \frac{n_{Cl_2}^2 n_{H_2O}^2 P^\circ n_{tot}}{n_{O_2} n_{HCl}^4 P}$$

$$K^\circ = \frac{4\xi_e^2 \times 4\xi_e^2 \times (5 - \xi_e) P^\circ}{(0,8 - \xi_e)(1 - 4\xi_e)^4 P}$$

$$K^\circ = \frac{16\xi_e^4 (5 - \xi_e) P^\circ}{(0,8 - \xi_e)(1 - 4\xi_e)^4 P} = 0,47$$

**Exercice 48. Dimérisation et densité**  **2 ou 3** |  **2**



$$d_0 = 5,6 = \frac{M_{FeCl_3}}{\uparrow M_{air}} \quad \text{Ⓢ G.P.}$$

$$\text{et } d = \frac{\sum_i x_i M_i}{M_{air}}$$

$$\text{Soit } d = 10,5 = \frac{\frac{n_0 - 2\xi}{n_0 - \xi} M_{\text{FeCl}_3} + \frac{\xi}{n_0 - \xi} M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = 2 M_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{air}}} = \frac{n_0 M_{\text{FeCl}_3}}{(n_0 - \xi) M_{\text{air}}}$$

$$\text{d'où } \left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{d M_{\text{air}}} \quad \text{et} \quad \left[\frac{\xi}{n_0} = 1 - \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{d M_{\text{air}}} = 1 - \frac{d_0}{d}\right]$$

Par ailleurs, LAM:  $K^{\circ} = \Pi_i a_i^{\nu_i} = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} P^{\circ}}{P_{\text{FeCl}_3}^2} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} P^{\circ} n_{\text{tot}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2 P_{\text{tot}}}$

avec  $P_{\text{tot}} = P^{\circ}$

$$K^{\circ} = \frac{\xi (n_0 - \xi)}{(n_0 - 2\xi)^2} = \frac{\xi/n_0 (1 - \xi/n_0)}{(1 - 2\xi/n_0)^2}$$

$$K^{\circ} = \frac{(1 - d_0/d) \frac{d_0}{d}}{(1 - 2 + \frac{2d_0}{d})^2}$$

$$K^{\circ} = \frac{\left(1 - \frac{d_0}{d}\right) \frac{d_0}{d}}{\left(2 \frac{d_0}{d} - 1\right)^2}$$

A.N.:  $K^{\circ} = 56$