

## Devoir surveillé n°2

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

### Données pour l'ensemble du DS :

- Unité de masse atomique :  $1 \text{ u} = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Vitesse de la lumière :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

## I Etude d'un complexe de fer

### I.1 Etude de l'élément fer

L'élément fer a pour numéro atomique 26. Ses isotopes stables ainsi que leurs caractéristiques principales sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Isotope	${}^{54}_{26}\text{Fe}$	${}^{56}_{26}\text{Fe}$	${}^{57}_{26}\text{Fe}$	${}^{58}_{26}\text{Fe}$
Abondance (%)	5,845	91,754	2,119	0,2824
m (u)	53,9396	55,9349	56,9354	57,9333

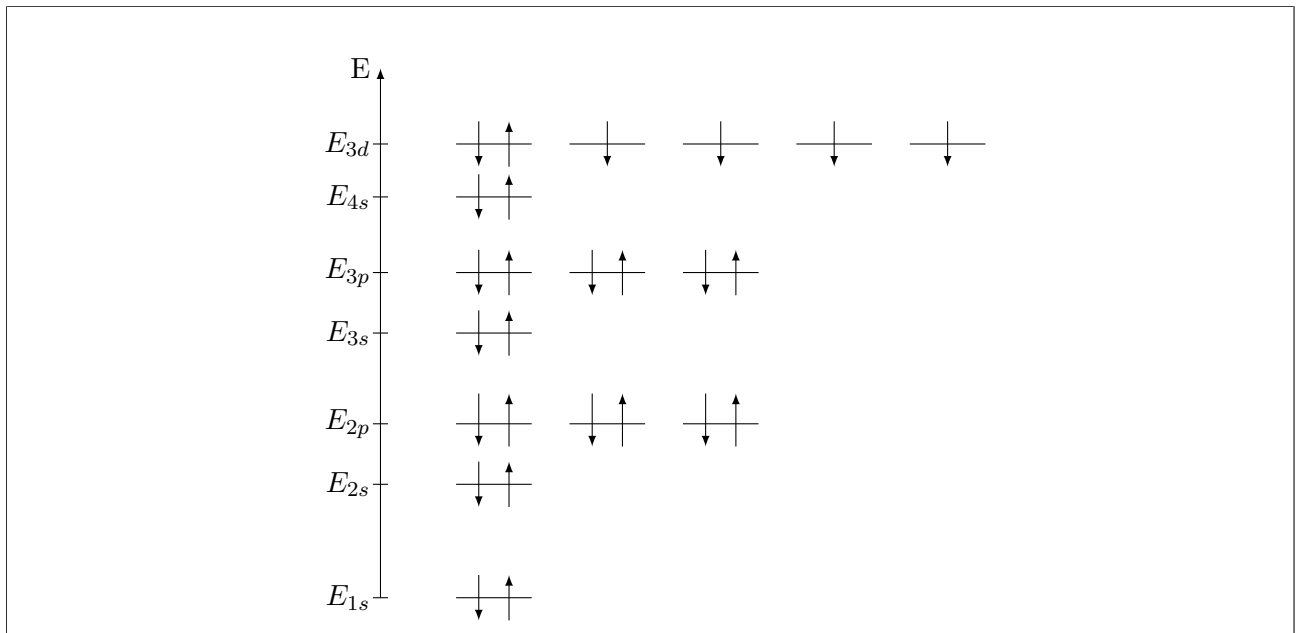
I.1 Donner la composition nucléaire de chaque isotope du fer.

Il y a pour chaque isotope 26 protons et respectivement 28, 30, 31 et 32 neutrons.

I.2 Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental. Préciser les électrons de coeur et de valence.

La configuration électronique du fer dans son état fondamental est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . Les électrons de valence sont ceux des sous-couches 4s et 3d. Les électrons de coeur sont les autres.

I.3 Représenter sur un diagramme énergétique les niveaux électroniques des sous-couches du fer (coeur et valence). Remplir le diagramme avec les électrons.

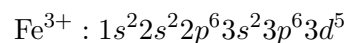
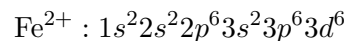


I.4 Préciser la position du fer dans la classification périodique en le justifiant.

La dernière couche en cours de remplissage est la 4e donc le fer est dans la 4e période. Sa sous-couche de valence en cours de remplissage est la 3d avec 6 électrons, il est donc dans la 6e colonne du bloc d, soit la 8e colonne de la classification périodique.

I.5 Préciser les ions stables attendus du fer et le justifier. Donner les configurations électroniques des ions ainsi proposés.

On peut s'attendre à la formation de  $\text{Fe}^{2+}$ , due au fait de vider la 4s. On peut également s'attendre à la formation de  $\text{Fe}^{3+}$ , liée au fait de vider la 4s et d'obtenir la 3d à moitié remplie. Les configurations électroniques des ions sont :



I.6 Déterminer la masse molaire moyenne du fer.

On applique la formule :

$$\begin{aligned} M_{\text{Fe}} &= M_{54}\%_{54} + M_{56}\%_{56} + M_{57}\%_{57} + M_{58}\%_{58} \\ &= \mathcal{N}_A(m_{54}\%_{54} + m_{56}\%_{56} + m_{57}\%_{57} + m_{58}\%_{58}) \\ &= 55,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

I.7 Sachant que le rayonnement permettant d'ioniser le fer a une longueur d'onde de 156,9 nm, déterminer la valeur d'énergie du dernier niveau occupé du fer.

On a par définition :

$$E_I = E_\infty - E_f = -E_f$$

On a d'après la formule de Planck, on a :

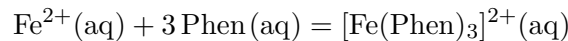
$$E_I = -E_f = \frac{hc}{\lambda}$$

On en déduit :

$$E_f = -7,9024 \text{ eV}$$

## I.2 Etude de l'absorption du complexe

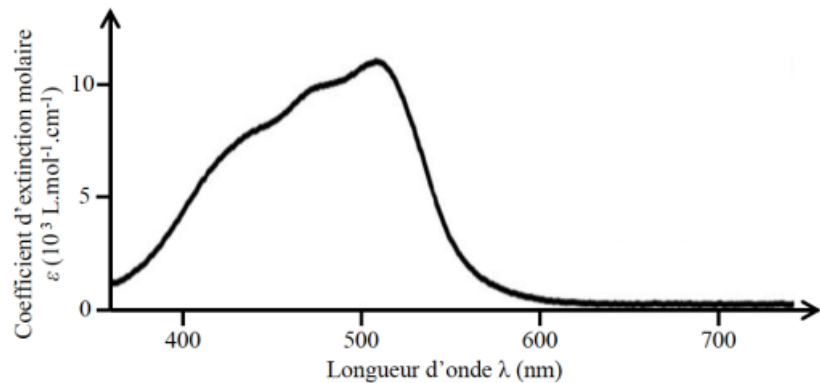
On s'intéresse au complexe de triphénantroline de fer II de formule  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ . Ce complexe sera noté C par la suite, il est de couleur orange. Sa formation à partir de phénantroline Phen est quantitative selon le bilan :



Son spectre d'absorbance est donné ci-dessous. On cherche à déterminer le coefficient d'absorption molaire de C. Pour cela, on réalise des solutions étalons et on mesure l'absorbance dans une cuve de 1 cm de long.



(a) Structure de  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$



(b) Spectre d'absorption de  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

Les solutions étalons sont préparées à partir d'une solution mère  $S_o$  contenant  $0,18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions fer II auxquelles on ajoute une solution de phénantroline notée  $S_L$  à  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  selon le tableau ci-dessous. Toutes les solutions sont complétées par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL.

Solution	1	2	3	4	5	6
$V_i$ (mL) de $S_o$	25,0	22,5	20	17,5	15,0	12,5
$V_L$ (mL) de $S_L$	2	2	2	2	2	2
$A_i$	0,9	0,8	0,73	0,69	0,52	0,45

I.8 Indiquer les conditions d'applications de la loi de Beer-Lambert.

Il faut :

- Travailler en solution diluées ( $C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) car il faut éviter les interactions entre molécules colorées, ce qui perturberait leur propriétés optiques.
- Travailler avec une absorbance faible ( $A < 1$ ) afin de rester dans les limites de détection du capteur du spectrophotomètre.

I.9 Proposer une longueur d'onde adaptée pour l'étude et justifier ce choix.

Il faut toujours travailler à une longueur d'onde maximale d'absorption pour les espèces étudiées. A 520 nm, d'après le spectre d'absorbance donné dans l'énoncé, le complexe absorbe le plus. En effet, cela permet de minimiser les erreurs de lecture. Plus précisément, en ce point, la dérivée est nulle puisque c'est un maximum. Ainsi une petite erreur sur l'abscisse entraîne une petite erreur sur l'ordonnée.

I.10 Déterminer la concentration initiale en complexe dans les solutions étalons.

On détermine la concentration en fer. On a par dilution :

$$C_i = \frac{C_m V_i}{V_f}$$

On peut donc faire le calcul pour chaque solution. Pour le ligand Phen, on a :

$$C'_L = \frac{C_L V_L}{V_f}$$

On en déduit les valeurs suivantes :

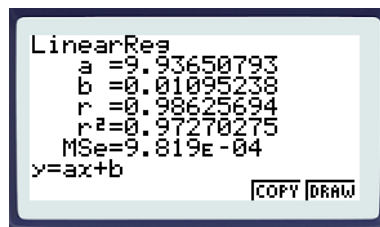
Solution	1	2	3	4	5	6
$C_i$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	0,09	0,081	0,072	0,063	0,054	0,045
$C'_L$ (mmol · L <sup>-1</sup> )	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

On remarque alors que le fer est en défaut à chaque fois. Comme la formation du complexe est quantitative, on a :

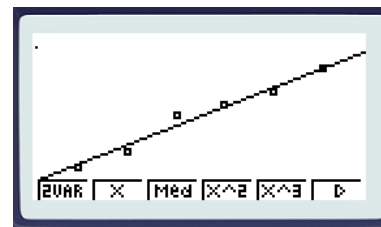
$$[C]_i = C_i$$

I.11 Déterminer le coefficient d'absorption molaire du complexe C à la longueur d'onde d'étude et l'exprimer en L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

On trace la régression linéaire  $A_i = f(C_i)$ . On obtient :

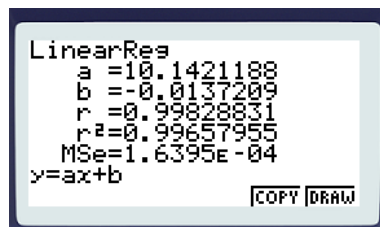


(c) La regression

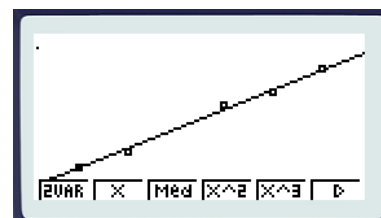


(d) Le tracé

On voit que la régression n'est pas satisfaisante. En particulier, on peut rejeter le point d'absorbance 0,69. On recommence la régression et on obtient :



(e) La regression



(f) Le tracé

C'est beaucoup mieux. Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider la régression linéaire. On obtient en négligeant b :

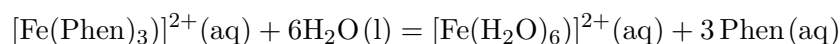
$$a = 10,14 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

On en déduit :

$$\epsilon_C = 10,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

### I.3 Etude de la cinétique d'hydrolyse du complexe

La réaction étudiée est l'hydrolyse de ce complexe C, selon le bilan :



En fin de réaction, le complexe de fer obtenu,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , présente dans le visible des bandes mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul le complexe de départ C

absorbe dans le visible. La cinétique de dégradation de ce complexe est suivie par spectroscopie d'absorption, en mesurant au cours du temps l'absorbance de la solution étudiée dans une cuve de 1,0 cm de longueur. Celle-ci est préparée en mélangeant 65 mL d'une solution de complexe C à une concentration de  $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5 mL de chlorure d'hydrogène ( $\text{H}^+ ; \text{Cl}^-$ ) à  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 30 mL d'eau distillée. On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude. La loi de vitesse de la réaction est de la forme :

$$v = k[\text{H}^+]^\alpha[\text{C}]^\beta$$

On enregistre les valeurs suivantes à  $40^\circ\text{C}$  :

t (min)	3	6	9	12	15	18	21	24
A	0,93	0,80	0,72	0,65	0,58	0,51	0,46	0,41

Et l'exploitation subséquente permet l'obtention des valeurs suivantes en fonction de la température :

T ( $^\circ\text{C}$ )	25	30	35	40
$k_{app}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$5,8 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	?

I.12 Déterminer la concentration initiale en complexe C et en ions  $\text{H}^+$ , avant le début de la réaction mais après le mélange.

Il y a mélange et donc dilution. On a alors :

$$C_o = C_{\text{avant mélange}} \times \frac{V_C}{V_{\text{tot}}} = 1,5 \times 10^{-4} \times \frac{65}{100} = 0,98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_o = [\text{HCl}]_{\text{avant mélange}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{tot}}} = 2,0 \times \frac{5}{100} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

I.13 Déterminer l'absorbance initiale attendue  $A_o$ .

On a d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_o = \epsilon_C l C_o = 0,99$$

I.14 Au vu des conditions expérimentales choisies, simplifier la loi de vitesse en le justifiant. En déduire l'expression de la constante cinétique apparente de la réaction  $k_{app}$ .

On remarque que l'acide est en large excès. Sa concentration est donc attendue comme constante.

On a donc :

$$[\text{H}^+]_t \simeq [\text{H}^+]_o$$

On peut donc réécrire la loi de vitesse :

$$v = k_{app}[\text{C}]^\beta$$

avec  $k_{app} = k[\text{H}^+]_o^\alpha$ .

I.15 Établir l'équation donnant la concentration en complexe C en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.

On a par définition :

$$v = -\frac{dC}{dt}$$

De plus, on a :

$$v = k_{app}[\text{C}]^\beta$$

On en déduit l'équation différentielle :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}[\text{C}]^\beta$$

On résout et on trouve :

$$\ln(C(t)) = \ln(C_o) - k_{app}t$$

I.16 Montrer que :

$$\ln\left(\frac{A_o}{A}\right) = kt$$

On peut écrire :

$$\frac{A_o}{A} = \frac{\epsilon_{Cl}C_o}{\epsilon_{Cl}C} = \frac{C_o}{C}$$

Avec l'égalité obtenue à la question précédente, on a :

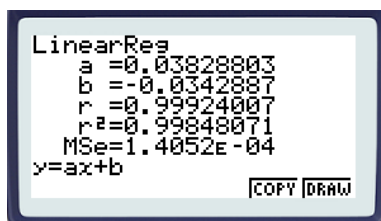
$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = kt$$

On en déduit bien :

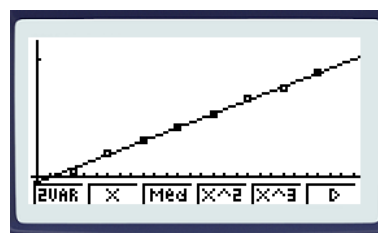
$$\ln\left(\frac{A_o}{A}\right) = kt$$

I.17 Modéliser les données expérimentales obtenues pour valider l'ordre 1 et déterminer la constante cinétique apparente de réaction exprimée en  $s^{-1}$ .

On fait la régression linéaire  $\ln\left(\frac{A_o}{A}\right) = f(t)$  et on obtient :



(g) La regression



(h) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle ainsi que du bon coefficient de corrélation, on peut valider la régression linéaire. On obtient :

$$a = 0,0383 \text{ min}^{-1}$$

On en déduit donc :

$$k_{app} = 0,0383 \text{ min}^{-1} = 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

I.18 Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

On a la loi d'Arrhénius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

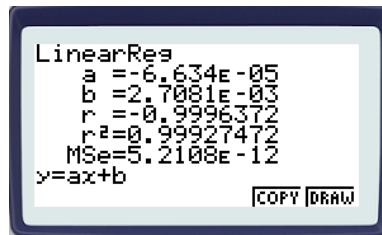
Donc dans le cas présent :

$$k_{app} = A[H+]_o^\alpha e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

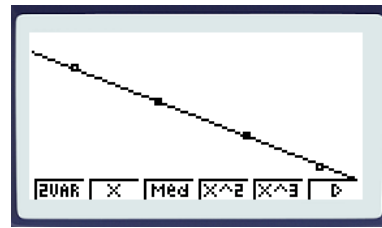
On peut appliquer le ln :

$$\ln(k_{app}) = \ln(A[H+]_o^\alpha) - \frac{E_a}{RT}$$

On trace alors la régression linéaire  $\ln(k_{app}) = f(1/T)$  et on obtient :



(i) La regression



(j) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle ainsi que du bon coefficient de corrélation, on peut valider la régression linéaire. On obtient :

$$a = -15,1 \cdot 10^3 \text{ K}$$

On en déduit donc :

$$E_a = -a \times R = 126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## II Etude de molécules

### II.1 Etude de composés phosphorés

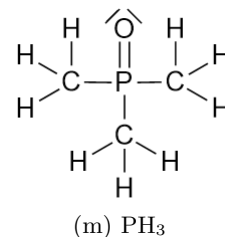
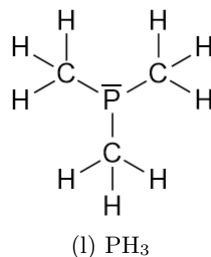
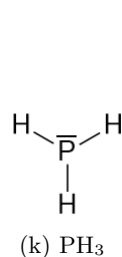
Le phosphore est un élément situé sur la 15e colonne et à la 3e période.

II.1 Déterminer la configuration électronique et le numéro atomique du phosphore.

La 15 colonne c'est à dire la 3e colonne du bloc p. Donc la configuration finit en  $np^3$  avec  $n=3$  puisque le phosphore est dans la 3e période. On a donc :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Le numéro atomique du phosphore est donc 15.

II.2 Déterminer les formes de Lewis de la phosphine  $\text{PH}_3$ , de la triméthylphosphine  $\text{PC}_3\text{H}_9$  et de l'oxyde de triméthylphosphine  $\text{OPC}_3\text{H}_9$ .

On a :



II.3 Préciser la géométrie de chacun des composés précédents.

La phosphine comme la triméthylphosphine sont du type  $\text{AX}_3\text{E}$  donc sur des géométries pyramidales. L'oxyde de triméthylphosphine est du type  $\text{AX}_4$  donc associé à une géométrie tétraédrique.

II.4 On étudie la phosphine  $\text{PH}_3$ . L'angle entre la liaison PH et la verticale Oz, noté  $(\text{PH}, \text{Oz})$ , mesure  $57^\circ$ . Le moment dipolaire de la phosphine vaut 0,57 D. La liaison PH mesure 142 pm.

a) Déterminer le moment dipolaire de la liaison PH.

Notons (Oz) l'axe ascendant. Alors on remarque que par symétrie :

$$\vec{\mu}_{\text{PH}_3} = \mu_{\text{PH}_3} \vec{u}_z$$

Et par définition :

$$\vec{\mu}_{\text{PH}_3} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$

où  $\vec{\mu}_1$ ,  $\vec{\mu}_2$  et  $\vec{\mu}_3$  sont les trois moments dipolaires des liaisons P-H. On a donc par projection selon Oz :

$$\mu_{\text{PH}_3} = \mu_{1,z} + \mu_{2,z} + \mu_{3,z} = 3\mu_{\text{PH},z}$$

car les trois moments dipolaires  $\vec{\mu}_1$ ,  $\vec{\mu}_2$  et  $\vec{\mu}_3$  ont la même projection selon Oz. Finalement :

$$\mu_{\text{PH}_3} = 3\mu_{\text{PH}}\cos(\text{PH}, \text{Oz})$$

Donc :

$$\mu_{\text{PH}} = \frac{\mu_{\text{PH}_3}}{3\cos(\text{PH}, \text{Oz})} = 0,35 \text{ D}$$

b) En déduire le pourcentage d'ionicité  $\delta$  de la liaison PH.

On a par définition :

$$\mu_{\text{PH}} = \delta el$$

Donc :

$$\delta = \frac{\mu_{\text{PH}}}{el} = 5,1\%$$

c) Commenter cette valeur sachant que les électronégativités de l'hydrogène et du phosphore sont respectivement 2,2 et 2,19.

Le pourcentage d'ionicité est très faible ce qui est cohérent au vu de la faible différence d'électronégativité. La liaison PH est donc très peu polaire.

## II.2 Etude du benzène

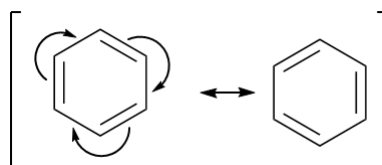
Le benzène est un hydrocarbure, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_6$ . August Kekule von Stradonitz (1829 - 1896) a publié une structure cyclique du benzène en 1865. Sept ans plus tard, paraît sa théorie de « l'oscillation » du benzène entre deux formes mésomères. Pauling, inaugurant en 1930 la chimie quantique, fournira une base théorique solide à cette superbe intuition de Kékulé (Pierre Laszlo in Dictionnaire culturel des sciences, Editions du Regard, Seuil, Paris, 2001).

II.5 Qu'est-ce qu'un hydrocarbure ?

Un hydrocarbure est une molécule formée à base très majoritaire d'atome de carbone et d'hydrogène.

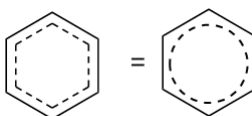
II.6 Représenter les deux formes mésomères de Kékulé du benzène et préciser celle qui est la plus représentative. Justifier.

On a :



II.7 Représenter l'hybride de résonance associé.

On peut le représenter comme suit :



II.8 Expliquer en quoi le terme d'*oscillation* ne convient pas.



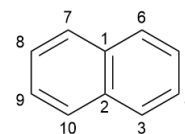
Le terme d'oscillation donne l'impression que le benzène est tantôt dans une forme, tantôt dans l'autre. Ainsi il y a toujours 3 liaisons plus courtes et 3 liaisons plus longues. On n'observe pas un hexagone régulier en raison des doubles liaisons. Ce n'est pas l'observation expérimentale.

II.9 Les six atomes de carbone forment un hexagone régulier de 146 pm de côté. Expliquez en quoi ces deux formules vous permettent d'interpréter qualitativement ces observations.

Comme on peut le voir dans l'hybride de résonance, aucune des liaisons n'est parfaitement simple ou uniquement double. D'une part, elles sont toutes équivalentes, donc les longueurs et les angles sont les mêmes. D'autre part, elles sont intermédiaires entre simple et double donc leur longueur est comprise entre celle d'une C-C (154 pm) et celle d'une C=C (134 pm).

### II.3 Etude du naphthalène

Le naphthalène possède une structure bicyclique représentée ci-contre, où les atomes de carbone ont été numérotés :

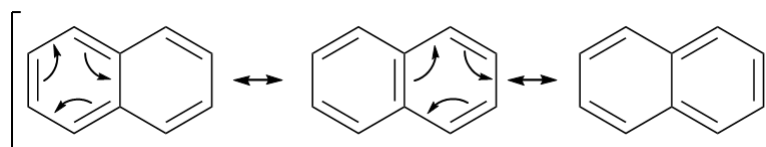


On donne les longueurs de certaines liaisons :

Liaison	1-2	1-6	5-6	4-5
l (pm)	141,0	142,5	136,1	142,1

II.10 Déterminer deux formes mésomères limites sans séparation de charges, en plus de la forme proposée, qui participent aussi à la description de cette molécule.

On peut proposer :



II.11 A l'aide de ces différentes représentations, interpréter les différences entre les longueurs de liaison.

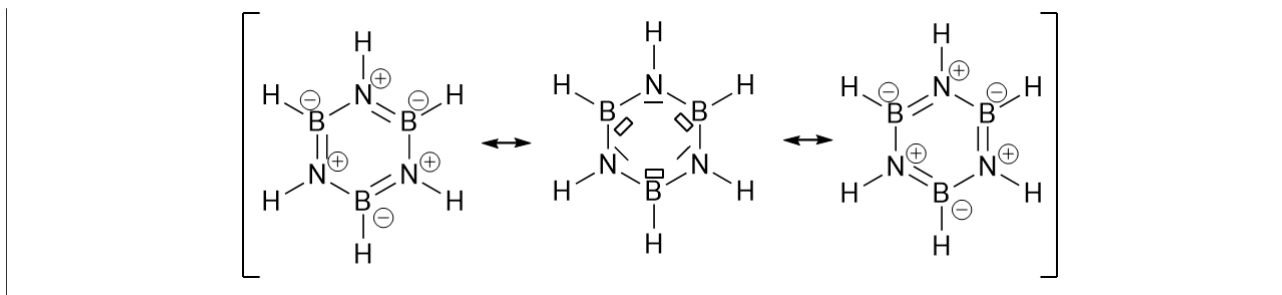
On voit que les liaisons 1-2, 1-6 et 4-5 présentent deux formes sur trois avec une liaison simple alors que la liaison 5-6 présente deux formes sur trois avec une liaison double. Ainsi, les liaisons 1-2, 1-6 et 4-5 sont attendues de même taille environ et plus longues que la liaison 5-6. C'est bien ce qui est observé.

### II.4 Etude de la borazine

Le chauffage du diborane  $B_2H_6$ , en présence d'ammoniac, fournit une molécule plane cyclique : la borazine  $B_3N_3H_6$ . Les atomes de bore et d'azote sont alternés dans le cycle. Ce composé peut-être considéré comme un analogue chimique au benzène.

II.12 Proposer trois formules différentes pour la borazine, deux avec charges formelles et une sans charge formelle.

On peut proposer :



II.13 La borazine est bien plus réactive que le benzène. Ce phénomène est généralement attribué à la nature plus localisée des électrons. Expliquer.

Si les électrons sont plus localisés, ils sont moins disponibles pour réagir et donc globalement la molécule est moins réactive.

### III Réaction du dibromure de cuivre

On considère la réaction du bromure de cuivre selon l'équation :



Cet équilibre se déroule dans un réacteur de volume constant  $V = 1,0 \text{ L}$ . On mesure la pression à l'équilibre dans le réacteur,  $P_{eq}$ , en fonction de la température  $T$ , et les résultats sont donnés dans le tableau suivant, dans les cas d'un excès de  $\text{CuBr}_2$  :

T (K)	473	488	503	523
$P_{eq}$ (mbar)	52,6	54,2	140,8	321,1

III.1 Exprimer puis calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température  $T = 200^\circ\text{C}$ .

Il est indiqué pour les mesures que  $\text{CuBr}_2$  est encore présent à la fin de l'évolution car il est en excès. Il s'agit donc d'un état d'équilibre et on peut donc appliquer la loi d'action des masses. On a donc :

$$\begin{aligned} K^o &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{a_{\text{Br}_2} a_{\text{CuBr}}^2}{a_{\text{CuBr}_2}^2} \\ &= \frac{P_{\text{Br}_2}}{P^o} \end{aligned}$$

Ainsi, d'après le tableau indiqué, on a pour  $200^\circ\text{C}$  :

$$K^o(200^\circ\text{C}) = 52,6 \times 10^{-3}$$

III.2 On introduit une quantité de matière  $n_1 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  dans le réacteur. La température est maintenue constante à  $200^\circ\text{C}$ .

a) Déterminer la composition et la pression à l'état final.

On suppose un état d'équilibre. La pression finale vaut alors 52,6 mbar d'après le tableau de valeurs. On peut en déduire la quantité de dibrome formé et donc l'avancement :

$$\xi_f = n_{\text{Br}_2} = \frac{P_f V}{RT} = \frac{52,6 \times 10^2 \times 1,0 \times 10^{-3}}{8,314 \times 473} = 1,34 \text{ mmol}$$

L'état final est donc le suivant :

Espèce	$\text{CuBr}_2$	$\text{CuBr}$	$\text{Br}_2$
n (mmol)	-0,68	2,68	1,34

On ne peut évidemment pas valider cet état final. L'hypothèse posée est donc fautive. On en

déduit alors que l'état final n'est pas un état d'équilibre et que la réaction est quantitative. On a donc comme état final :

Espèce	CuBr <sub>2</sub>	CuBr	Br <sub>2</sub>
n (mmol)	0	2,0	1,0

On peut donc calculer la pression à l'état final :

$$P_f = \frac{n_{Br_2}RT}{V} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 8,314 \times 473}{1,0 \times 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

b) Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :

i. Ajout de CuBr<sub>2</sub> à T et P constantes.

Le système était en rupture d'équilibre. L'ajout de réactif va donc entraîner l'évolution en sens direct et selon la quantité ajoutée, le système peut aboutir à une nouvelle rupture d'équilibre ou à un état d'équilibre.

ii. Ajout de CuBr à T et P constantes.

Le système est en rupture d'équilibre. Ajouter un produit ne change rien.

iii. Ajout de Br<sub>2</sub> à T et P constantes.

Le système est en rupture d'équilibre. Ajouter un produit ne change rien.

III.3 On considère maintenant une quantité de matière initiale de CuBr<sub>2</sub>  $n_2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol dans les mêmes conditions.

a) Déterminer la composition et la pression à l'état final.

On propose la même résolution que précédemment en considérant d'abord l'état final comme un état d'équilibre. On aurait alors la composition à l'état d'équilibre :

Espèce	CuBr <sub>2</sub>	CuBr	Br <sub>2</sub>
n (mmol)	7,32	2,68	1,34

Cette fois-ci l'état final est cohérent, on peut le valider. La pression à l'état final est donc la pression d'équilibre :

$$P_f = 52,6 \text{ mbar}$$

b) Préciser l'évolution du système pour les trois modifications suivantes :

i. Ajout de CuBr<sub>2</sub> à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution.

ii. Ajout de CuBr à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un constituant solide ne modifie pas le quotient de réaction. Il n'y a donc pas d'évolution.

iii. Ajout de Br<sub>2</sub> à T et P constantes.

Le système est à l'équilibre et l'ajout d'un produit gazeux augmente le quotient de réaction. Celui-ci devient donc plus grand que la constante d'équilibre. Il y a donc évolution en sens indirect.

III.4 Préciser si la réaction est endothermique ou exothermique.

On constate que la pression finale augmente avec la température. Or on a montré que la constante d'équilibre est proportionnelle à la pression d'équilibre. Donc la constante de réaction est une fonction croissante de la température donc la réaction est endothermique.

III.5 On souhaite maintenant déterminer l'influence du volume du réacteur sur la pression mesurée à l'état final  $P_f$ , à température constante et à partir d'un état initial contenant  $n_o$  mol de  $\text{CuBr}_2$ . Tracer le graphique  $P_f = f(V)$  et préciser les coordonnées des éventuels points remarquables.

Pour un excès de  $\text{CuBr}_2$ , l'état final sera un état d'équilibre donc la pression sera constante telle que :

$$P_f = K^o P^o$$

Si  $\text{CuBr}_2$  est en défaut, il y a rupture d'équilibre, la réaction est donc totale. Donc on trouvera :

$$n_{\text{Br}_2} = \xi_{\text{max}} = \frac{n_o}{2}$$

Donc :

$$P_f = \frac{n_{\text{Br}_2} RT}{V} = \frac{n_o RT}{2V}$$

La limite de défaut/excès de  $\text{CuBr}_2$  est trouvée lorsque la quantité introduite permet tout juste d'atteindre l'état d'équilibre. Autrement dit on vérifie les deux conditions :

$$n_{f, \text{CuBr}_2} = 0 \text{ mol} \quad \text{et} \quad K^o = \frac{P_f}{P^o}$$

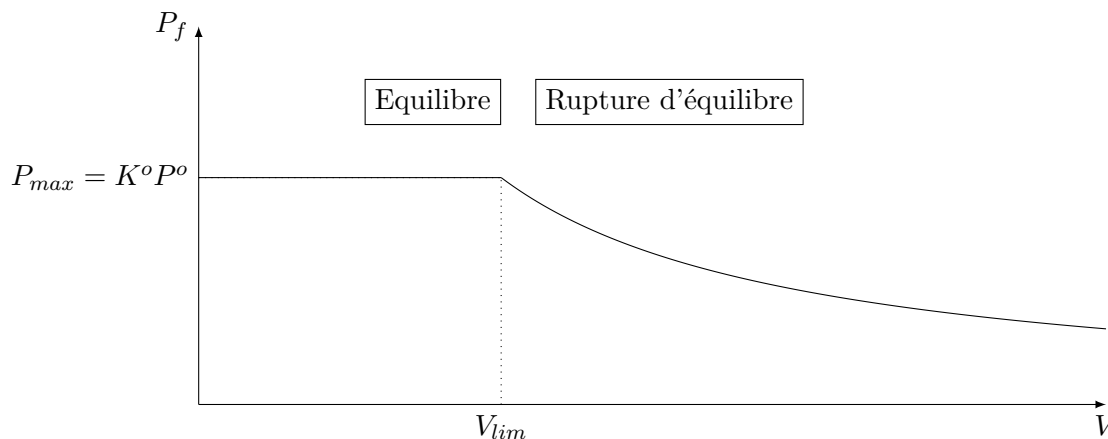
On en déduit alors l'égalité d'après les raisonnements précédents :

$$K^o P^o = \frac{n_o RT}{2V_{\text{lim}}}$$

Il ne reste qu'à isoler  $V_{\text{lim}}$  et on trouve :

$$V_{\text{lim}} = \frac{n_o RT}{2K^o P^o}$$

On peut donc tracer le graphique :



FIN DE L'ÉNONCÉ