

Exercice 2 : Pile avec électrodes de 1^{re} espèce

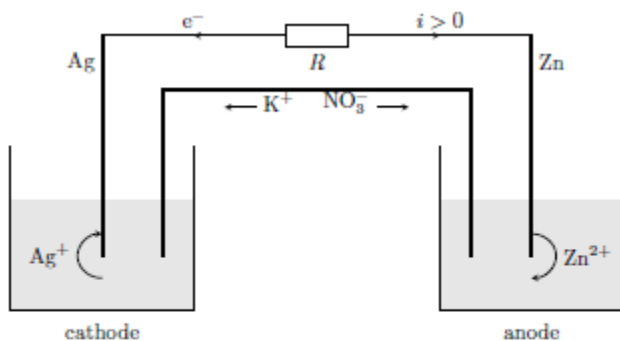
On étudie la pile $\text{Zn}|\text{Zn}(\text{NO}_3)_2||\text{AgNO}_3|\text{Ag}$ à 25 °C. On rappelle que Zn et Ag sont des solides tandis que $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 sont sous forme ionisés dans l'eau.

On donne les potentiels standards $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$, et $F = 96500 \text{ C/mol}$.

- Donner les demi-équations aux électrodes, puis l'équation-bilan de la pile.
- Schématiser la pile, et préciser le sens du courant ainsi que l'électrode qui est la cathode et celle qui est l'anode.
- Calculer la force électromotrice de la pile à l'instant initial si elle est formée de 1,0 L de solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de AgNO_3 à une concentration de 0,10 mol/L.
- Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
- Quelle est la charge électrique totale qui a été débitée ?

Correction :

- Les demi-équations aux électrodes sont : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ et $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$,
d'où l'équation-bilan : $2 \text{Ag}^+ + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$.



- L'électrode de Zn est l'anode, c'est le pôle $\ominus$. L'électrode de Ag est la cathode, c'est le pôle $\oplus$.
- On exprime les potentiels de Nernst des demi-équations :

$$E_- = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,060}{2} \log ([\text{Zn}^{2+}]) \text{ et } E_+ = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,060 \log ([\text{Ag}^+]).$$

La force électromotrice de la pile est :

$$e = E_+ - E_- = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,060 \log ([\text{Ag}^+]_0) - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{0,060}{2} \log ([\text{Zn}^{2+}]_0) = 1,53 \text{ V}.$$

- Lorsque l'équilibre est atteint on a $E_+ = E_-$, soit :

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \frac{0,060}{2} \log ([\text{Zn}^{2+}]) - 0,060 \log ([\text{Ag}^+]) = \frac{0,060}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) = \frac{0,060}{2} \log K.$$

D'où la constante de réaction : $K = 10^{\frac{2}{0,060}(E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}})} = 10^{52}$ (la réaction est totale).

On réalise un tableau d'avancement en concentration :

	2Ag^+	+	Zn	=	Zn^{2+}	+	2Ag
$t = 0$	$[\text{Ag}^+]_0$		excès		$[\text{Zn}^{2+}]_0$		excès
$t_{\text{éq}}$	$[\text{Ag}^+]_0 - 2 \xi_{\text{éq}}$		excès		$[\text{Zn}^{2+}]_0 + \xi_{\text{éq}}$		excès

Comme la réaction est totale, on en déduit que $x_f \approx \frac{[\text{Ag}^+]_0}{2} \approx 0,050 \text{ mol/L}$, d'où $[\text{Zn}^{2+}]_f \approx 0,15 \text{ mol/L}$, et

$$[\text{Ag}^+]_f = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{K}} \approx 3,9 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}.$$

- La charge totale débitée est $q = 2 F \xi_f = 2 F \frac{x_f}{V_{\text{sol}}} = 2 \times 96500 \times \frac{0,050}{1,0} \approx 9,6 \cdot 10^3 \text{ C}$.

Exercice 3 : Titrage en retour de dichromate de potassium

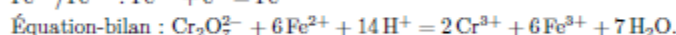
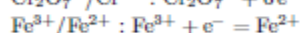
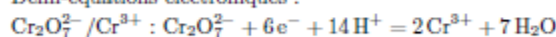
On souhaite doser une solution de dichromate de potassium $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par des ions Fe^{2+} . Le pH de la solution est maintenu constant à 0, et on donne les potentiels standards $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,41 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$.

1. Écrire les demi-équations des couples redox intervenant lors de ce dosage, puis l'équation-bilan.
2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction, en déduire que la réaction est totale.
3. Quelles sont les couleurs de ces différents ions en milieu acide ? Pourquoi l'équivalence est-elle difficile à observer ?
Plutôt que d'effectuer un dosage direct, on réalise un dosage en retour. Pour cela, on mélange un volume $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ d'une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (de concentration C_1 inconnue) avec un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de Fe^{2+} (de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$). On titre ensuite les ions Fe^{2+} en excès dans le mélange à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$), et on observe un changement de couleur lorsqu'un volume $V_3 = 12 \text{ mL}$ a été versé.
4. Écrire la demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, puis l'équation-bilan du dosage en retour.
5. Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence ?
6. Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium.

Correction :

1. D'après les valeurs des potentiels standards, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} .

Demi-équations électroniques :



2. La constante d'équilibre est $K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6}$.

Les potentiels de Nernst des demi-équations sont :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^{14}} \right)$$

$$\text{et } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right). \text{ Comme à l'équilibre } E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}, \text{ on aboutit}$$

alors à $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,06}{6} \log(K)$, soit $K = 10^{56}$, la réaction est totale.

3. En milieu acide, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est orange et Fe^{2+} est vert, tandis que Cr^{3+} est vert et Fe^{3+} est orange. Il n'est donc pas évident de détecter l'équivalence.
4. $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : \text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 MnO_4^- réagit avec les ions Fe^{2+} en excès, d'où l'équation-bilan : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
5. Lorsque tous les ions Fe^{2+} ont réagi, le permanganate ajouté colore la solution en violet, ce qui permet de distinguer l'équivalence du dosage en retour.
6. La première réaction consomme tous les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	6Fe^{2+}	+	14H^+	=	2Cr^{3+}	+	6Fe^{3+}	+	$7\text{H}_2\text{O}$
$t = 0$	$C_1 V_1$		$C_2 V_2$		excès		0		0		excès
$t_{\text{éq}}$	$C_1 V_1 - \xi_{\text{éq}} = 0$		$C_2 V_2 - 6\xi_{\text{éq}}$		excès		$2\xi_{\text{éq}}$		$6\xi_{\text{éq}}$		excès

On en déduit $\xi_{\text{éq}} = C_1 V_1$.

Il reste donc dans la solution une quantité d'ions Fe^{2+} : $n_{\text{Fe}^{2+}\text{excès}} = C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$.

Le dosage en retour consomme les ions Fe^{2+} en excès :

	MnO_4^-	+	5Fe^{2+}	+	8H^+	=	Mn^{2+}	+	5Fe^{3+}	+	$4\text{H}_2\text{O}$
$t = 0$	$C_3 V_3$		$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$		excès						
$t'_{\text{éq}}$	$C_3 V_3 - \xi'_{\text{éq}} = 0$		$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_{\text{éq}} = 0$		excès						

On en déduit $\xi'_{\text{éq}} = C_3 V_3$, d'où $C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_3}{6 V_1} \approx 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Exercice 2 : Titrage d'un mélange d'acides

On titre un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'un mélange d'acide sulfureux H_2SO_3 (à la concentration C) et d'acide sulfurique H_2SO_4 (à la concentration C') par une solution de soude à la concentration $C_s = 0,10 \text{ mol/L}$. On rappelle que H_2SO_3 est un diacide, avec $\text{p}K_{a1} = 1,8$ et $\text{p}K_{a2} = 7,2$, et que H_2SO_4 est un diacide, avec une 1^{re} acidité forte et $\text{p}K'_{a2} = 2,0$.

1. Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces, et en déduire les réactions successives au cours du titrage.

On réalise un titrage par colorimétrie :

- En utilisant du rouge de méthyle comme indicateur coloré, dont la teinte sensible correspond à un pH de 5,2, un changement de couleur est observé pour un volume versé $V_{s1} = 5,3 \text{ mL}$.
- En utilisant de la phénolphthaléine comme indicateur coloré, dont la teinte sensible correspond à un pH de 9,0, un changement de couleur est observé pour un volume versé $V_{s2} = 7,3 \text{ mL}$.

2. Déterminer les concentrations C et C' .

Correction :

1. On représente les différentes formes des diacides sur un diagramme de prédominance en fonction du pH à l'aide des $\text{p}K_a$ (H_2SO_4 n'apparaît pas sur le diagramme car il est totalement dissocié en solution).
On voit que les ions OH^- réagissent dans un premier temps avec les ions H^+ (correspondant à la 1^{re} acidité forte de H_2SO_4), puis avec H_2SO_3 , puis avec HSO_4^- (produit de la réaction avec H_2SO_4), puis avec HSO_3^- (produit de la réaction avec H_2SO_3).

2. Comme la zone de virage du rouge de méthyle correspond à la prédominance des ions HSO_3^- et SO_4^{2-} , le changement de couleur pour un volume V_{s1} correspond au titrage des ions H^+ , de H_2SO_3 et de HSO_4^- qui ont alors totalement été consommés : $n_{\text{OH}^-, \text{versé}} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3} + n_{\text{HSO}_4^-}$,

d'où une première équation : $C_s V_{s1} = C' V_0 + C V_0 + C' V_0$.

Comme la zone de virage de l'hélianthine correspond à la prédominance des ions SO_3^{2-} et SO_4^{2-} , le changement de couleur pour un volume V_{s2} correspond au titrage des ions H^+ , de H_2SO_3 , de HSO_4^- et de HSO_3^- qui ont alors totalement été consommés : $n_{\text{OH}^-, \text{versé}} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3} + n_{\text{HSO}_4^-} + n_{\text{HSO}_3^-}$,

d'où une seconde équation : $C_s V_{s2} = C' V_0 + C V_0 + C' V_0 + C V_0$.

On résout le système de deux équations à deux inconnus, et on obtient : $C = \frac{C_s}{V_0} (V_{s2} - V_{s1}) = 0,020 \text{ mol/L}$, et

$$C' = \frac{C_s}{V_0} \left(V_{s1} - \frac{V_{s2}}{2} \right) = 0,016 \text{ mol/L}.$$

Exercice 3 : Solubilité du chlorure de plomb

Calculer la solubilité du chlorure de plomb PbCl_2 , dont le $\text{p}K_s$ vaut 4,9 :

1. dans l'eau pure,
2. dans une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol/L}$.

Correction :

1. En ajoutant du $\text{PbCl}_{2(s)}$ en excès dans une solution d'eau pure, la solution se sature, et on obtient le tableau d'avancement en concentration :

	$\text{PbCl}_{2(s)}$	$=$	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$+$	$2 \text{Cl}_{(aq)}^-$
$t = 0$	excès		0		0
$t_{\text{éq}}$	excès		s		$2s$

Or par définition : $K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3$, d'où $s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4} \right)^{1/3} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

2. Si la concentration initiale en ions chlorure est C_0 , on obtient le tableau d'avancement en concentration :

	$\text{PbCl}_{2(s)}$	$=$	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$+$	$2 \text{Cl}_{(aq)}^-$
$t = 0$	excès		0		C_0
$t_{\text{éq}}$	excès		s'		$C_0 + 2s'$

D'où $K_s = s' \times (C_0 + 2s')^2$.

Plutôt que de résoudre ce polynôme d'ordre 3 (formule qui n'est pas à connaître), on peut remarquer que $C_0 \gg s$, et donc $C_0 \gg s'$ comme la solubilité diminue par effet d'ion commun.

On a donc $K_s \approx s' C_0^2$, d'où $s' = \frac{K_s}{C_0^2} = \frac{10^{-\text{p}K_s}}{C_0^2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Exercice 4 : Précipitations compétitives

On dispose d'une solution contenant des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ à la même concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. On rajoute progressivement une solution de nitrate d'argent AgNO_3 . Deux précipités peuvent apparaître : $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ (avec $K_{s1} = 1,6 \cdot 10^{-10}$) et $\text{AgI}_{(\text{s})}$ (avec $K_{s2} = 7,9 \cdot 10^{-17}$).

Il y a une compétition entre les deux précipitations :

- elles sont dites successives si la deuxième précipitation commence lorsque la concentration restante du premier anion est inférieure 1 % de sa valeur initiale,
 - elles sont dites simultanées sinon.
1. Déterminer la concentration minimale en $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ à partir de laquelle chaque précipité se forme. On négligera la variations du volume de la solution due à l'ajout.
 2. En déduire le précipité qui apparait le premier dans le bécher.
 3. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Correction :

1. La précipitation de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ commence pour une concentration $[\text{Ag}^+]_1$ est telle que : $K_{s1} = [\text{Ag}^+]_1 C_0$, soit $[\text{Ag}^+]_1 = \frac{K_{s1}}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

La précipitation de $\text{AgI}_{(\text{s})}$ commence pour une concentration $[\text{Ag}^+]_2$ est telle que : $K_{s2} = [\text{Ag}^+]_2 C_0$, soit $[\text{Ag}^+]_2 = \frac{K_{s2}}{C_0} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$.

2. On en déduit que c'est le précipité de AgI qui apparait en premier dans le bécher.

3. La seconde précipitation commence lorsque $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_1$.

La concentration restante de l'anion $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ est alors : $[\text{I}^-]_{\text{restant}} = \frac{K_{s2}}{[\text{Ag}^+]_1} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$.

Comme $[\text{I}^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$, les deux précipitations sont successives.

Exercice 1 : Isotopie de l'oxygène

L'oxygène existe sous les deux formes isotopiques $^{16}_8\text{O}$ et $^{18}_8\text{O}$, dont les masses molaires sont $M_{^{16}\text{O}} = 15,9949 \text{ g/mol}$ et $M_{^{18}\text{O}} = 17,9922 \text{ g/mol}$.

1. Rappeler la définition d'un isotope.
2. Décrire la composition du noyau de ces deux formes isotopiques.
3. Sachant que la masse molaire de l'oxygène à l'état naturel est $M = 15,9989 \text{ g/mol}$, estimer la proportion de ces deux isotopes.

Correction :

1. Deux atomes isotopes possèdent le même nombre Z de protons, mais un nombre de neutrons ($A - Z$) différent.
2. $^{16}_8\text{O}$: 8 protons et 8 neutrons, $^{18}_8\text{O}$: 8 protons et 10 neutrons.
3. Soient x_{16} et x_{18} les proportions des isotopes.

Par définition $M = x_{16} M_{^{16}\text{O}} + x_{18} M_{^{18}\text{O}} = x_{16} M_{^{16}\text{O}} + (1 - x_{16}) M_{^{18}\text{O}}$, d'où $x_{16} = \frac{M_{^{18}\text{O}} - M}{M_{^{18}\text{O}} - M_{^{16}\text{O}}} = 0,998$ et $x_{18} = 1 - x_{16} = 0,002$.

Exercice 2 : Configuration électronique du zirconium

Le zirconium Zr a pour numéro atomique $Z = 40$.

1. Donner la configuration électronique du zirconium, et préciser le nombre d'électrons de valence.
2. Quels ions peut-on former à partir de cet atome ?

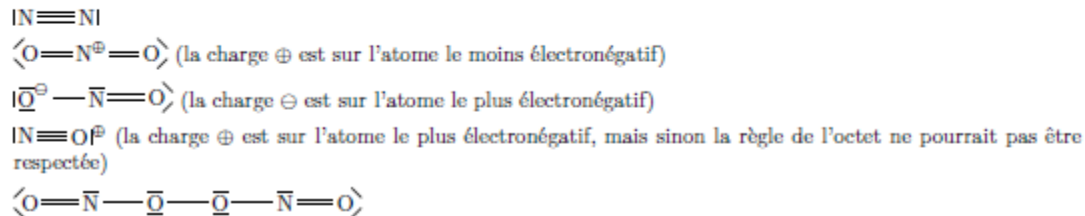
Correction :

1. En utilisant la règle de Klechkowski, on obtient : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$.
Il y a 4 électrons de valence ($4d^2 5s^2$).
2. On pourrait former l'ion Zr^{4+} de même configuration électronique que le krypton Kr ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), ou l'ion Zr^{2+} en vidant la sous-couche 5s pour obtenir la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2$ (les électrons 5s sont plus facilement arrachés que les électrons 4d).

Exercice 3 : Chimie de l'azote

Donner le schéma de Lewis des molécules et ions suivants : N_2 , NO_2^+ , NO_2^- , NO^+ et N_2O_4 .

Correction :



Exercice 4 : Autour du phosphore

Le phosphore P est le deuxième élément de la quinzième colonne de la classification périodique. C'est un élément essentiel à la vie, il est présent dans de nombreuses molécules biologiques, et notamment l'ADN.

1. Quel est le numéro atomique du phosphore ?
2. Déterminer sa configuration électronique.
3. Préciser le nombre d'électrons de cœur et d'électrons de valence du phosphore.

La combustion du phosphore blanc entraîne la formation de pentoxyde de phosphore P_4O_{10} . Ce composé est toxique et très irritant pour les yeux, car il se dissout facilement dans l'eau pour donner de l'acide phosphorique H_3PO_4 . En milieu basique, l'acide phosphorique se dissocie pour former l'ion phosphate PO_4^{3-} .

4. Représenter la structure de Lewis de l'ion phosphate, sachant qu'il ne contient aucune liaison O-O.
5. En déduire la structure de Lewis de l'acide phosphorique.

Le sodium Na a pour numéro atomique $Z = 11$.

6. Déterminer la configuration électronique du sodium, et en déduire l'ion monoatomique le plus stable qu'il peut former.
7. En déduire la formule chimique du phosphate de sodium, qui est un solide ionique formé à partir de l'ion phosphate et de l'ion sodium.

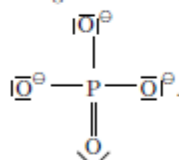
Correction :

1. Comme la première ligne de la classification périodique n'est composée que des éléments H et He, le phosphore correspond à la troisième ligne. Or la quinzième colonne correspond au cinquième élément sur cette ligne. On en déduit que pour le phosphore : $Z = 2 + 8 + 5 = 15$.

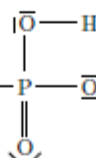
2. P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

3. Le phosphore possède 5 électrons de valence ($3s^2 3p^3$) et 10 électrons de cœur.

4. Comme le phosphore appartient à la troisième ligne de la classification périodique, il ne respecte pas forcément la règle de l'octet (il est hypervalent). Les charges $\ominus$ sont portées par les O qui sont plus électronégatifs que P :



5. Un proton se fixe que chaque atome d'oxygène chargé : $\text{H} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{H}$.

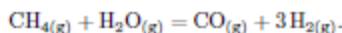


6. Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, il tend donc à former l'ion Na^+ en cédant un électron pour obtenir la configuration électronique du néon Ne.

7. Un solide ionique est forcément neutre. Comme le phosphate de sodium est constitué de l'ion phosphate PO_4^{3-} et de l'ion sodium Na^+ , sa formule chimique est Na_3PO_4 .

Exercice 1 : Synthèse du dihydrogène

La synthèse du dihydrogène peut être réalisée en phase gazeuse à l'aide de la réaction suivante :



La réaction est réalisée à pression totale constante $P = 10 \text{ bar}$, et la constante d'équilibre est $K = 15$.

Le système contient initialement 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5,0 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des différents constituants et de $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
2. Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des quantités de matière des constituants, de la pression totale P et de P° .
3. Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial, et en déduire le sens d'évolution de la réaction.

On considère maintenant un état initial contenant uniquement 10 moles de méthane et 10 moles d'eau. La pression totale est toujours maintenue à 10 bar.

4. Déterminer la composition du système à l'équilibre pour ce nouvel état initial.

Correction :

1. L'activité d'un constituant gazeux s'exprime sous la forme $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$. La constante d'équilibre est :

$$K = \left(\frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ 2}} \right)_{\text{eq}}.$$

2. Le quotient réactionnel Q_r s'exprime de façon équivalente hors de l'équilibre. On exprime la pression partielle d'un constituant en fonction de la quantité de matière par la relation $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$, d'où :

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}^2} \frac{P^2}{P^{\circ 2}}.$$

3. À l'instant initial, on calcule $Q_r \approx 1,6$. Puisque $Q_r < K$, le système n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens direct, de la gauche vers la droite.
4. On réalise un tableau d'avancement :

	CH ₄	+	H ₂ O	=	CO	+	3 H ₂
$t = 0$	10		10		0		0
t_{eq}	$10 - \xi_{\text{eq}}$		$10 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		$3 \xi_{\text{eq}}$

À l'équilibre, la quantité de matière totale est $n_{\text{tot}} = 20 + 2 \xi_{\text{eq}}$. Sachant que $P = 10 P^\circ$, on en déduit à l'aide du tableau d'avancement la constante d'équilibre :

$$K = \frac{\xi_{\text{eq}} (3 \xi_{\text{eq}})^3}{(10 - \xi_{\text{eq}}) (10 - \xi_{\text{eq}}) (20 + 2 \xi_{\text{eq}})^2} \times 10^2 = \frac{27 \xi_{\text{eq}}^4}{(10 - \xi_{\text{eq}})^2 2^2 (10 + \xi_{\text{eq}})^2} \times 10^2 = \frac{675 \xi_{\text{eq}}^4}{(100 - \xi_{\text{eq}}^2)^2}.$$

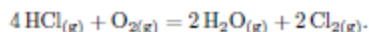
Soit : $\sqrt{K} = \frac{\sqrt{675} \xi_{\text{eq}}^2}{100 - \xi_{\text{eq}}^2}.$

En inversant cette relation, on obtient $\xi_{\text{eq}} = \left(\frac{100 \sqrt{K}}{\sqrt{675} + \sqrt{K}} \right)^{1/2} = 3,6 \text{ mol}.$

On en déduit la composition du système à l'équilibre : $n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 6,4 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}} = 3,6 \text{ mol}$ et $n_{\text{H}_2} = 10,8 \text{ mol}.$

Exercice 2 : Procédé Deacon

Le procédé Deacon permet la synthèse du dichlore selon la réaction :



Sous une pression constante $P = 10$ bar et à température fixée, on mélange 1,0 mol de chlorure d'hydrogène et 4,0 mol d'air, composé à 20 % de dioxygène et à 80 % de diazote. On obtient à l'équilibre la relation entre les pressions partielles :

$$P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{Cl}_2}.$$

- Déterminer l'avancement à l'équilibre.
- En déduire la constante d'équilibre, puis la pression partielle en diazote.

Correction :

- On réalise un tableau d'avancement :

	$4 \text{HCl}_{(g)}$	$+$	$\text{O}_{2(g)}$	$=$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$+$	$2 \text{Cl}_{2(g)}$
$t = 0$	1		$4 \times 0,20$		0		0
$t_{\text{éq}}$	$1 - 4 \xi_{\text{éq}}$		$0,80 - \xi_{\text{éq}}$		$2 \xi_{\text{éq}}$		$2 \xi_{\text{éq}}$

À l'équilibre $P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{Cl}_2}$, où chaque pression partielle est définie telle que $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P$.

On en déduit : $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} P = 2 \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{tot}}} P$.

Soit : $n_{\text{O}_2} = 2 n_{\text{Cl}_2} \Rightarrow 0,80 - \xi_{\text{éq}} = 2 (2 \xi_{\text{éq}})$.

L'avancement est alors $\xi_{\text{éq}} = \frac{0,80}{5} = 0,16$ mol.

- La constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Cl}_2}^2}{a_{\text{HCl}}^4 a_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{tot}} P^0}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2} P^0}.$$

Le diazote n'intervient pas dans la réaction, mais il faut le prendre en compte dans la quantité totale de gaz, soit :

$$n_{\text{tot}} = (1 - 4 \xi_{\text{éq}}) + (0,80 - \xi_{\text{éq}}) + 2 \xi_{\text{éq}} + 2 \xi_{\text{éq}} + 4 \times 0,80 = 5 - \xi_{\text{éq}}.$$

La constante d'équilibre est alors $K = \frac{(2 \xi_{\text{éq}})^2 (2 \xi_{\text{éq}})^2 (5 - \xi_{\text{éq}}) P^0}{(1 - 4 \xi_{\text{éq}})^4 (0,8 - \xi_{\text{éq}}) P^0}$, soit $K = 0,47$.

La pression partielle en diazote est : $P_{\text{N}_2} = \frac{4 \times 0,80}{5 - \xi_{\text{éq}}} P = 6,6$ bar.

Exercice 3 : Suivi cinétique par pH-métrie

L'ion polymolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ réagit avec l'ion hydroxyde $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ en milieu basique pour former l'ion molybdate MoO_4^{2-} et de l'eau.

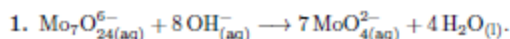
1. Équilibrer l'équation-bilan de cette réaction.

On étudie une réaction où l'ion polymolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est en large excès, et on mesure le pH au cours du temps :

$t \text{ (ms)}$	0	5	11	18	25
pH	11,7	11,5	11,3	11,05	10,8

2. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, et en déduire la constante de vitesse correspondante.

Correction :



2. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à OH^- , et comme l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est en excès, la vitesse volumique de réaction s'exprime :

$$v = k' [\text{OH}^-] = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt}.$$

En séparant les variables, on obtient :

$$-8 k' dt = \frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}.$$

En intégrant cette équation entre les instants $t = 0$ et t , on obtient :

$$\ln [\text{OH}^-] - \ln [\text{OH}^-]_0 = -8 k' t.$$

On peut relier la concentration en $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ au pH avec le produit ionique de l'eau, on a alors :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}},$$

soit :

$$\ln [\text{OH}^-] = \ln(K_e) + \text{pH} \ln(10).$$

On en déduit alors l'évolution :

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{8 k' t}{\ln(10)}.$$

En représentant l'évolution du pH au cours du temps, on retrouve bien une évolution affine, ce qui confirme que la réaction est d'ordre 1 par rapport au ion $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$.

Une régression linéaire donne une pente de $\frac{8 k'}{\ln(10)} \approx -3,57 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$.

On en déduit la constante de vitesse apparente $k' \approx 10,3 \text{ s}^{-1}$.