Colles

corrigées et commentées

PCSi

Chimie

Mathilde Bertolotti
Ludivine Emeric
Théo Le Bret
Marion Spir-Jacob

ellipses

Collection

Colles

corrigées et commentées

ISBN 9782340-105362

Dépôt légal : août 2025

©Ellipses Édition Marketing S.A.
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris

DANGER
LE
PHOTOCOPILLAGE
TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle et artistique n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Table des matières

I Transformations de la matière **3**

1 Description et évolution d'un système physico-chimique **5**

2 Cinétique chimique **18**

3 Mécanismes réactionnels [PCSI] et cinétique des réactions complexes [option PC] **27**

II Architecture de la matière **43**

4 Structure des molécules et des ions **45**

5 Structure des molécules organiques **55**

6 Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des espèces chimiques **71**

7 Solides cristallins **85**

III Solutions aqueuses **99**

8 Réactions acide-base **101**

9 Équilibres de dissolution et de précipitation **114**

10 Réactions d'oxydo-réduction **120**

11 Diagrammes potentiel-pH **131**

IV Chimie organique **142**

12 Réactivité des espèces organiques **144**

13 Oxydo-réduction en chimie organique [Option PC] **160**

14 Stratégie de synthèse [option PC] **165**

Première partie

Transformations de la matière

CHAPITRE 1

DESCRIPTION ET ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE

Contexte

Prévoir la quantité d'espèce produite au cours d'une transformation chimique est primordial pour la réalisation de synthèses chimiques ou encore le contrôle de la composition d'un produit commercial.

Une multitude de paramètres entrent en jeu, tels que la température, la pression, la composition initiale de chaque réactif... Connaître l'influence de chacun d'entre eux sur la composition finale nous permettra de consommer le plus de réactif possible et ainsi d'améliorer le rendement d'une synthèse.

C'est aussi un enjeu majeur dans l'industrie puisque ces études permettent de réduire les coûts de fabrication d'une espèce et de rendre les procédés plus écoresponsables.

Système physico-chimique

Espèce physico-chimique

Un système physico-chimique peut être composé de plusieurs constituants, appelés espèces physico-chimiques. Chacune de ces espèces est caractérisée par sa formule chimique, dans un état physique (solide, liquide ou gaz) ou solvaté dans un liquide (aqueux ou organique).

Description de la composition du système

Plusieurs grandeurs permettent de décrire un système selon sa nature.

Corps pur ou mélange homogène :

- la fraction molaire du constituant i (sans unité) : $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ avec $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$
- la masse volumique de l'échantillon i : $\rho_i = \dfrac{m_i}{V_i}$

Solution homogène de volume V (en L) :

- la concentration en quantité de matière du soluté i (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{avec } n_i \text{ sa quantité de matière (mol)}$$

- la concentration en masse du soluté i (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) :

$$C_{m,i} = \frac{m_i}{V} \quad \text{avec } m_i \text{ sa masse (g)}$$

- pour passer de l'une à l'autre : $C_{m,i} = C_i \times M_i$ avec M_i la masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Corps pur ou mélange homogène de gaz parfaits :

- la pression totale p dans le système (loi des gaz parfaits) (en Pa) :

$$p = \frac{n\,R\,T}{V} \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} n_{\text{tot}} \text{ la quantité de matière totale de gaz (mol)} \\ R = 8,314 \text{ SI} \\ T \text{ la température du système (K)} \\ V \text{ le volume occupé par le gaz } (\text{m}^3) \end{array} \right.$$

- la pression partielle du gaz i dans le mélange (en Pa) :

$$p_i = \frac{n_i\,R\,T}{V} \quad \text{donc} \quad p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}\,\frac{n_{\text{tot}}\,R\,T}{V} = x_i\,p$$

Remarque : pour appliquer le modèle des gaz parfaits, on suppose que les constituants du gaz sont ponctuels et qu'il n y a pas d'interaction entre eux en dehors des collisions.

Extensivité ou intensivité d'une grandeur

GRANDEUR INTENSIVE	GRANDEUR EXTENSIVE
Grandeur qui ne dépend pas de la taille du système.	Grandeur qui dépend de la taille du système.
Autrement dit : quel que soit le volume du système considéré, la grandeur reste inchangée.	Autrement dit : une grandeur extensive est proportionnelle au volume du système, ou encore au nombre d'entités.
exemples : P, T	exemples : V, m

Colle n° 1 - Dimension et extensivité d'une grandeur

1) Déterminer la dimension de la concentration en masse d'un soluté.

2) À partir de sa formule, déterminer s'il s'agit d'une grandeur intensive ou extensive.

3) À partir de la formule des gaz parfaits, déterminer si la pression est une grandeur extensive ou intensive.

4) Déterminer la dimension de la constante des gaz parfaits.

Analyse dimensionnelle

Cette méthode permet de vérifier l'homogénéité d'une formule. Elle est très importante à la fois en chimie et en physique. Les grandeurs de base et le symbole des dimensions associées sont :

Longueur : L	Intensité électrique : I	Quantité de matière : N
Masse : M	Température : Θ	Intensité lumineuse : J
Temps : T		

Solution commentée

1. Concentration en masse d'un soluté : $C_{m,i} = \dfrac{m_i}{V}$

Dimension : $[C_{m,i}] = \dfrac{[m_i]}{[V]} = \dfrac{\mathrm{M}}{\mathrm{L}^3} = \mathrm{M.L}^{-3}$

2. La masse de soluté m_i est une grandeur extensive : plus le volume de solution est important, plus il y a de soluté. Le volume aussi. Ainsi, le rapport $\frac{m}{V}$ est intensif, la concentration en masse ne dépend pas du volume, c'est une grandeur intensive.

3. Loi des gaz parfaits : $p = \dfrac{n\,R\,T}{V}$

R est constante, donc cette grandeur est intensive.
T est intensive car la température ne dépend pas de la taille du système.
n et V sont extensives car sont proportionnelles à la taille du système
Ainsi leur quotient $\dfrac{n}{V}$ ne dépend pas du volume, il est intensif. Par conséquent, la pression est une grandeur intensive.

4. D'après la loi des gaz parfaits : $R = \dfrac{p\,V}{n\,T}$

Dimension : $[R] = \frac{[p]\,[V]}{[n]\,[T]}$

Or une pression est une force par unité de surface : $[p] = \dfrac{[F]}{[S]}$

Une force correspond à une masse multipliée par une accélération (deuxième loi de Newton) : $[F] = [m]\,[a] = \mathrm{M.L.T}^{-2}$
On en déduit : $[p] = \mathrm{M.L}^{-1}\mathrm{.T}^{-2}$
Ainsi : $[R] = \mathrm{L}^2\mathrm{.M.T}^{-2}\mathrm{.}\Theta^{-1}\mathrm{.N}^{-1}$

Modélisation d'une transformation chimique dans un système

Une transformation chimique est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

Réaction chimique

On note ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques. La réaction entre les espèces X_i s'écrit :

$$\sum_i \nu_i \mathrm{X}_i = 0 \text{ où } \begin{cases} \nu_i < 0 \text{ si } X_i \text{ est un réactif} \\ \nu_i > 0 \text{ si } X_i \text{ est un produit} \end{cases} \quad \text{soit encore} \sum_{i \in \text{réactifs}} |\nu_i| \mathrm{X}_i = \sum_{i \in \text{produits}} \nu_i \mathrm{X}_i$$

Transformation totale ou équilibrée

L'état final est l'état dans lequel les quantités de matières n'évoluent plus. On identifie deux types d'états finaux :

CAS D'UNE TRANSFORMATION TOTALE

Au moins l'un des réactifs est totalement consommé, c'est le **réactif limitant**. L'autre ou les autres réactifs sont en excès. La réaction s'écrit :

$$\alpha \mathrm{A} + \beta \mathrm{B} \rightarrow \gamma \mathrm{C} + \delta \mathrm{D}$$

Conditions stœchiométriques : cas où tous les réactifs sont limitants.

CAS D'UNE TRANSFORMATION ÉQUILIBRÉE

Les réactifs et les produits coexistent. C'est un équilibre dynamique : les deux sens de la réaction (direct et indirect) continuent de se réaliser à la même vitesse. On parle d'**équilibre thermodynamique**. La réaction s'écrit :

$$\alpha \mathrm{A} + \beta \mathrm{B} \leftrightharpoons \gamma \mathrm{C} + \delta \mathrm{D}$$

Activité chimique

On définit l'activité chimique $a(X)$ du constituant X comme une grandeur sans dimension. Son expression varie selon l'état physico-chimique de X :

Constituant X	Activité	Précisions
Solvant, liquide pur ou solide pur	$a(X) = 1$	
Soluté (très dilué)	$a(X) = \frac{[X]}{c^\circ}$	$[X]$: concentration en quantité de matière de X $c^\circ = 1{,}0\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (concentration standard)
Gaz parfait dans un mélange	$a(X) = \frac{p_X}{p^\circ}$	p_X : pression partielle de X $p^\circ = 1{,}0\,\mathrm{bar} = 1{,}0 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}$ (pression standard)
Constituant d'un mélange liquide	$a(X) = x_X$	x_X : fraction molaire de X dans le mélange

Quotient de réaction et constante d'équilibre

QUOTIENT DE RÉACTION Q_r

À un instant donné :

$$Q_r = \prod_i {a_i}^{\nu_i} = \frac{a(\mathrm{C})^{\gamma}\, a(\mathrm{D})^{\delta}}{a(\mathrm{A})^{\alpha}\, a(\mathrm{B})^{\beta}}$$

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K OU $K°$

(ou constante thermodynamique)

$$K(T) = Q_{r,\mathrm{eq}} = \prod_i {a_{i,\mathrm{eq}}}^{\nu_i} = \frac{a(\mathrm{C})_{\mathrm{eq}}^{\gamma}\, a(\mathrm{D})_{\mathrm{eq}}^{\delta}}{a(\mathrm{A})_{\mathrm{eq}}^{\alpha}\, a(\mathrm{B})_{\mathrm{eq}}^{\beta}}$$

K ne dépend que de la température T. On peut trouver les notations K et $K°$. Il s'agit de la même grandeur.

Selon la valeur de K, on dit :

- si $K > 1$: la transformation est **favorable** (en faveur des produits).
- si $K < 1$: la transformation est **défavorable**.

Dans la plupart des cas :

- si $K > 10^4$: la transformation est quantitative, c'est-à-dire totale.
- si $K < 10^4$: la transformation est peu déplacée.

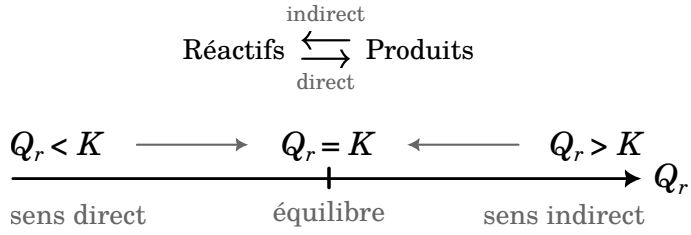
Remarque : ces deux derniers critères permettent d'avoir une intuition, qu'il faudra vérifier en déterminant l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} (voir la partie suivante).

Évolution d'un système

Critère d'évolution spontanée

Le système évolue de façon à atteindre l'équilibre, ainsi le quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre.

- Si $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct, des réactifs vers les produits.
- Si $Q_r = K$: le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.
- Si $Q_r > K$: le système évolue dans le sens indirect, des produit vers les réactifs.



Avancement de réaction

À chaque réaction est associée un avancement. Il permet de caractériser l'évolution d'une réaction chimique de l'état initial jusqu'à l'état final.

Avancement ξ (en quantité de matière) : Contrairement au lycée, on le note ξ (en mol). Il ne faut pas confondre avec x, l'avancement volumique (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). À tout instant, la quantité de matière d'une espèce est liée à l'avancement par la relation générale :

$$n(X_i) = n_0(X_i) + \nu_i\,\xi \quad \text{avec} \begin{vmatrix} \nu_i & \text{le coefficient algébrique de } X_i \\ n_0(X_i) & \text{la quantité de matière initiale de } X_i \end{vmatrix}$$

Ce qu'on peut réécrire dans chaque cas :

RÉACTIFS	PRODUITS
$n(\text{A}) = n_0(\text{A}) - \alpha\,\xi$	$n(\text{C}) = n_0(\text{C}) + \gamma\,\xi$
avec α le coefficient stœchiométrique du réactif A et $n_0(\text{A})$ la quantité de matière initiale de A.	avec γ le coefficient stœchiométrique du produit C et $n_0(\text{C})$ la quantité de matière initiale de C.

On pourra dresser un tableau d'avancement pour plus de lisibilité (voir exercices suivants).

Avancement volumique x (en concentration) : Lorsque le volume V d'une solution est constante, on peut se ramener à l'étude de l'avancement volumique x, défini par :

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

Les concentrations prendront la place des quantités de matière dans le tableau d'avancement. Cette méthode est pratique pour la manipulation des quotients de réaction.

État final

Propriétés

ÉTAT D'ÉQUILIBRE	TRANSFORMATION TOTALE
Le système n'atteint pas l'état maximal :	Le système atteint l'état maximal :
$0 < \xi_f = \xi_{\text{eq}} < \xi_{\max}$	$\xi_f = \xi_{\max}$
Taux d'avancement final (ou rendement) :	Taux d'avancement final (ou rendement) :
$\tau_f = \dfrac{\xi_f}{\xi_{\max}} = \dfrac{x_f}{x_{\max}} < 1$	$\tau_f = 1$

Optimisation d'un procédé chimique

Le plus souvent, on souhaite maximiser le rendement, défini par :

$$\eta = \frac{n_{\text{produit d'intérêt},f}}{n_{\max}} = \frac{m_{\text{produit d'intérêt},f}}{m_{\max}}$$

Ainsi il faut maximiser $n_{\text{produit d'intérêt},f}$, la quantité finale du produit d'intérêt. On cherche alors à réaliser un **déplacement d'équilibre**, c'est-à-dire à modifier ξ_{eq}. Pour se faire, plusieurs méthodes s'offrent à nous.

Modification de la valeur de $K^\circ(T)$

Schématiquement : $K^\circ(T) = \dfrac{[\text{produits}]_{\text{eq}}}{[\text{réactifs}]_{\text{eq}}}$

En modifiant la température de façon à augmenter $K^\circ(T)$, le système va évoluer jusqu'à un nouvel état d'équilibre contenant plus de produits et moins de réactifs.

$$Q_{r,i} \xrightarrow[\text{spontanée}]{\text{évolution}} K^\circ(T_1) \overset{\substack{\text{changement de température} \\ T_1 \dashrightarrow T_2}}{\dashrightarrow} K^\circ(T_1) = Q_{r,i}{}' \xrightarrow[\text{spontanée}]{\text{évolution}} K^\circ(T_2) > K^\circ(T_1)$$

Modification de la valeur de Q_r

Schématiquement : $Q_r = \dfrac{[\text{produits}]}{[\text{réactifs}]}$

On peut alors :

- Ajouter un réactif en excès : on diminue Q_r, ainsi on s'éloigne de $K^\circ(T)$. Le système tend à revenir à l'équilibre, donc à consommer davantage de réactifs.
- Extraction d'un produit : on diminue Q_r, ainsi on s'éloigne de $K^\circ(T)$. Le système tend à revenir à l'équilibre, donc au total le système forme davantage de produits.

Colle n° 2 - Sens de réaction

Une solution de volume 500 mL contient des ions argent, fer (II) et fer (III) et un dépôt d'argent en poudre. On s'intéresse à la réaction suivante :

$$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$$

On considère les deux mélanges suivants :

	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$n(\text{Ag})$	$[\text{Fe}^{3+}]$
Mélange 1	$1{,}0\cdot10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	10 mmol	$1{,}0\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Mélange 2	$5{,}0\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	50 mmol	$1{,}0\cdot10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données : $c^{o} = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $K = 3,2$
Pour chaque mélange :

1) Déterminer le sens d'évolution du système.
2) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Solution commentée

Sens de réaction

1. Pour déterminer le sens d'une réaction spontanée (c'est-à-dire non forcée), il faut comparer le quotient de réaction à la constante d'équilibre et appliquer le critère d'évolution spontanée.

$$Q_{r,i} = \frac{a(\text{Ag}_{(s)})_i \; a(\text{Fe}^{3+}_{(aq)})_i}{a(\text{Ag}^{+}_{(aq)})_i \; a(\text{Fe}^{2+}_{(aq)})_i} = \frac{1 \times \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{c^{o}}}{\frac{[\text{Ag}^{+}]_i}{c^{o}} \times \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{c^{o}}} = \frac{\left[\text{Fe}^{3+}\right]_i \; c^{o}}{\left[\text{Ag}^{+}\right]_i \times \left[\text{Fe}^{2+}\right]_i}$$

Mélange 1 : $Q_{r,i,1} = \dfrac{1,0\times10^{-3}\times1,0}{1,0\times10^{-1}\times4,0\times10^{-2}} = 0,25$
$Q_{r,i,1} < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation. Des ions argent et fer (II) sont consommés, il se forme de l'argent métallique et des ions fer (III).

Mélange 2 : $Q_{r,i,2} = \dfrac{1,0\times10^{-1}\times1,0}{5,0\times10^{-2}\times4,0\times10^{-2}} = 50$
$Q_{r,i,1} > K$: d'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens indirect de l'équation. De l'argent métallique et des ions fer (III) sont consommés, il se forme des ions argent et des ions fer (II).

2. La constante d'équilibre s'écrit, avec x_{eq} l'avancement volumique :

$$K = \frac{\left[\text{Fe}^{3+}\right]_{\text{eq}} \; c^{o}}{\left[\text{Ag}^{+}\right]_{\text{eq}} \times \left[\text{Fe}^{2+}\right]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\left[\text{Fe}^{3+}\right]_i + x_{\text{eq}}\right) \; c^{o}}{\left(\left[\text{Ag}^{+}\right]_i - x_{\text{eq}}\right)\left(\left[\text{Fe}^{2+}\right]_i - x_{\text{eq}}\right)}$$

Avancement volumique (ou avancement en concentration)
Ici, il est plus pratique de manipuler l'avancement volumique (x) car le volume est constant.

Tableau d'avancement
Ici le tableau d'avancement n'est pas explicitement demandé. Ne pas hésiter à le réaliser en cas de doute :

Concentrations	$Ag^+_{(aq)}$ +	$Fe^{2+}_{(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$Ag_{(s)}$ +	$Fe^{3+}_{(aq)}$
EI	$[Ag^+]_i$	$[Fe^{2+}]_i$	solide	$[Fe^{3+}]_i$
EF	$[Ag^+]_i - x_{eq}$	$[Fe^{2+}]_i - x_{eq}$	solide	$[Fe^{3+}]_i + x_{eq}$

Méthode rapide pour trouver x_{eq}
Pour un gain de temps, il est préférable de résoudre l'équation portant sur K directement sur la calculatrice en remplaçant K et les concentrations initiales par leurs valeurs :

Mélange 1 : $\dfrac{0,001 + x_{eq}}{(0,1 - x_{eq})\,(0,04 - x_{eq})} = 3,2$

Mélange 2 : $\dfrac{0,1 + x_{eq}}{(0,05 - x_{eq})\,(0,04 - x_{eq})} = 3,2$

Dans la suite, nous présentons la méthode « à la main » avec les formules des racines d'un polynôme.

soit encore : $\left([Ag^+]_i\,[Fe^{2+}]_i - x_{eq}\,([Ag^+]_i + [Fe^{2+}]_i) + x_{eq}^2\right) K = \left([Fe^{3+}]_i + x_{eq}\right) c^o$

$$x_{eq}^2 - \left([Ag^+]_i + [Fe^{2+}]_i + \frac{c^o}{K}\right) x_{eq} + [Ag^+]_i\,[Fe^{2+}]_i - \frac{c^o}{K}\,[Fe^{3+}]_i = 0$$

Homogénéité
Il est utile de vérifier régulièrement l'homogénéité des formules. Ici, tous les termes sont bien homogènes à la même grandeur : le carré d'une concentration.

Mélange 1 : on cherche les racines du polynôme $a\,x_{eq}^2 + b\,x_{eq} + c = 0$ avec :

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = -[Ag^+]_i - [Fe^{2+}]_i - \dfrac{c^o}{K} = -1,0\times10^{-1} - 4,0\times10^{-2} - \dfrac{1,0}{3,2} = -4,53\times10^{-1} \\ c = [Ag^+]_i\,[Fe^{2+}]_i - \dfrac{c^o}{K}\,[Fe^{3+}]_i = 1,0\times10^{-1}\times4,0\times10^{-2} - \dfrac{1,0}{3,2}\times1,0\times10^{-3} = 3,69\times10^{-3} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta = b^2 - 4ac = 0,190 \quad \text{et} \quad x_{eq} = \frac{4,53\times10^{-1} \pm \sqrt{0,190}}{2}$$

$$x_{eq} = 8,3\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } x_{eq} = 4,4\cdot10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La deuxième solution est impossible car elle est supérieure à $\left[Fe^{2+}\right]_i$.
Finalement $x_{eq} = 8,3 \cdot 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1}$ et :

$$\left[Ag^+\right]_{eq} = \left[Ag^+\right]_i - x_{eq} = 1,0 \times 10^{-1} - 8,3 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$$
$$\left[Fe^{2+}\right]_{eq} = \left[Fe^{2+}\right]_i - x_{eq} = 4,0 \times 10^{-2} - 8,3 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$$
$$n\left(Ag\right)_{eq} = n\left(Ag\right)_i + x_{eq}\,V = 10 + 8,3 \cdot 10^{-3} \times 500 = 14\,mmol$$
$$\left[Fe^{3+}\right]_{eq} = \left[Fe^{3+}\right]_i + x_{eq} = 1,0 \times 10^{-3} + 8,3 \cdot 10^{-3} = 9,3 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$$

Mélange 2 :

Résolution pour un sens indirect
Pour ce mélange, la réaction se produit donc le sens indirect. Plusieurs méthodes sont équivalentes :

- refaire tout le raisonnement en considérant la réaction dans l'autre sens : $Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$
- remplacer x_{eq} par $-x_{eq}$ dans le tableau d'avancement et dans la formule de la constante d'équilibre.
- appliquer les mêmes formules que pour le mélange 1 et choisir la racine négative.

On choisit ici la troisième méthode car c'est la plus rapide compte tenu du raisonnement établi pour le mélange 1.

De façon similaire, $a\,x_{eq}^2 + b\,x_{eq} + c = 0$ avec :

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = -4,03 \times 10^{-1} \\ c = -2,93 \times 10^{-2} \end{cases} \Rightarrow \quad \Delta = 0,279 \quad \text{et} \quad x_{eq} = \frac{4,03 \times 10^{-1} \pm \sqrt{0,279}}{2}$$

$$x_{eq} = -6,3 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1} \text{ ou } x_{eq} = 4,7 \cdot 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$$

Finalement $x_{eq} = -6,3 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$ et donc :

$$\left[Ag^+\right]_{eq} = 1,0 \times 10^{-1} + 6,3 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$$
$$\left[Fe^{2+}\right]_{eq} = 4,0 \times 10^{-2} + 6,3 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$$
$$n\left(Ag\right)_{eq} = 10 - 6,3 \cdot 10^{-2} \times 500 = 19\,mmol$$
$$\left[Fe^{3+}\right]_{eq} = 1,0 \times 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-2} = 3,7 \cdot 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$$

Colle n° 3 - Synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch)

L'ammoniac NH_3 est fabriqué industriellement en très grande quantité. Sa principale application est la fabrication d'engrais azotés. La réaction est :

$$3\,H_{2(g)} + N_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}$$

Elle est réalisée en système fermé, à $P = 100\,\text{bar}$ et $T = 400\,^{\circ}\text{C}$. La constante d'équilibre est $K = 2,9\cdot10^{-4}$. Initialement, on introduit dans le réacteur N_2 et H_2 en proportions stœchiométriques. Soit n_0 le nombre de moles initial de N_2.

1) Dresser un tableau d'avancement et en déduire l'expression de la constante d'équilibre.

On définit le taux de N_2 restant à l'état final par : $\tau_R = \frac{n(N_2)_f}{n_0}$.

2) Trouver l'équation vérifiée par τ_R sans chercher à la développer (on gardera la forme factorisée).
3) Résoudre cette équation.
4) En déduire le taux de conversion de N_2, τ_f.
5) Quel serait ce taux pour une pression $p = 1,0\,\text{bar}$?

Solution commentée

1. Dans les proportions stœchiométriques : $n(N_2) = n_0 \Rightarrow n(H_2) = 3\,n_0$.

Conditions stœchiométriques
En notant A et B les réactifs, α et β leurs coefficients stœchiométriques associés, la relation entre les quantités de matière est : $\dfrac{n(A)}{\alpha} = \dfrac{n(B)}{\beta}$

Voici le tableau d'avancement :

Quantités de matière	$3\,H_{2(g)}$	+ $N_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$ $2\,NH_{3(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	$3\,n_0$	n_0	0	$4\,n_0$
EF	$3\,n_0 - 3\,\xi_{eq}$	$n_0 - \xi_{eq}$	$2\,\xi_{eq}$	$4\,n_0 - 2\,\xi_{eq}$

Nouvelle colonne pour les gaz : quantité de matière de gaz
Pour faciliter le raisonnement sur les activités, on ajoute une colonne où l'on additionne les quantités de matière de tous les gaz de façon à avoir la quantité de matière de gaz à l'état initial et l'état final.
On rencontre aussi des cas où les espèces sont dans des états différents : il faudra veiller à n'additionner que les quantités de matière des gaz.

La constante à l'équilibre s'écrit alors :

$$K = \frac{a(\mathrm{NH_3})_{\mathrm{eq}}^2}{a(\mathrm{H_2})_{\mathrm{eq}}^3\, a(\mathrm{N_2})_{\mathrm{eq}}}$$

Attention : coefficients stœchiométriques
Il est fréquent d'oublier les coefficients stœchiométriques dans l'expression des Q_r ou $K^\circ(T)$. Soyez vigilants à cette étape.

avec les activités des gaz à l'état final : $a(\mathrm{H_2})_{\mathrm{eq}} = \dfrac{p_{\mathrm{H_2},f}}{p^{\mathrm{o}}} = x_{\mathrm{H_2},f}\,\dfrac{p_f}{p^{\mathrm{o}}}$

$$a(\mathrm{N_2})_{\mathrm{eq}} = \frac{p_{\mathrm{N_2},f}}{p^{\mathrm{o}}} = x_{\mathrm{N_2},f}\,\frac{p_f}{p^{\mathrm{o}}} \quad ; \quad a(\mathrm{NH_3})_{\mathrm{eq}} = \frac{p_{\mathrm{NH_3},f}}{p^{\mathrm{o}}} = x_{\mathrm{NH_3},f}\,\frac{p_f}{p^{\mathrm{o}}}$$

et les fractions molaires :

$$x_{\mathrm{H_2},f} = \frac{n(\mathrm{H_2})_f}{n_{\mathrm{tot},f}} \quad ; \quad x_{\mathrm{N_2},f} = \frac{n(\mathrm{N_2})_f}{n_{\mathrm{tot},f}} \quad ; \quad x_{\mathrm{NH_3},f} = \frac{n(\mathrm{NH_3})_f}{n_{\mathrm{tot},f}}$$

Ainsi en simplifiant :

$$K = \frac{n(\mathrm{NH_3})_f^2}{n(\mathrm{H_2})_f^3\, n(\mathrm{N_2})_f}\left(\frac{n_{\mathrm{tot},f}\,p^{\mathrm{o}}}{p_f}\right)^2 = \frac{(2\xi_{\mathrm{eq}})^2}{(3n_0-3\xi_{\mathrm{eq}})^3\,(n_0-\xi_{\mathrm{eq}})}\left(\frac{(4n_0-2\xi_{\mathrm{eq}})\,p^{\mathrm{o}}}{p}\right)^2$$

$$K = \frac{2^2\,\xi_{\mathrm{eq}}^2\,2^2\,(2n_0-\xi_{\mathrm{eq}})^2}{3^3(n_0-\xi_{\mathrm{eq}})^3\,(n_0-\xi_{\mathrm{eq}})}\left(\frac{p^{\mathrm{o}}}{p}\right)^2 = \frac{16}{27}\,\frac{\xi_{\mathrm{eq}}^2\,(2n_0-\xi_{\mathrm{eq}})^2}{(n_0-\xi_{\mathrm{eq}})^4}\left(\frac{p^{\mathrm{o}}}{p}\right)^2$$

Méthode de calcul
Il n'est pas toujours utile de développer les expressions. Si l'on avait appliqué la méthode de l'exercice précédent, on aurait trouvé un polynôme d'ordre 4 avec beaucoup de termes. Par ailleurs, développer est souvent source d'erreurs. Ici une astuce nous permettra de résoudre l'équation à partir de sa forme factorisée.

2. Le taux de $\mathrm{N_2}$ restant est : $\tau_R = \dfrac{n(\mathrm{N_2})_f}{n_0} = \dfrac{n_0-\xi_{\mathrm{eq}}}{n_0} \quad \Rightarrow \quad n_0-\xi_{\mathrm{eq}} = n_0\,\tau_R$
d'où l'on déduit : $\xi_{\mathrm{eq}} = n_0\,(1-\tau_R)$

En faisant passer tous les termes constants à gauche et en reportant les expressions de ξ_{eq} et $n_0-\xi_{\mathrm{eq}}$ dans l'équation précédente, on obtient :