PCSI

Elsa Choubert
Thierry Finot

PRÉPAS SCIENCES

COLLECTION DIRIGÉE PAR **BERTRAND HAUCHECORNE**

CHIMIE

- Objectifs
- Cours résumé
- Méthodes
- Vrai/faux, erreurs classiques
- Exercices de base et d'approfondissement
- Résolutions de problèmes, activités numériques
- Sujets de concours (écrits, oraux)
- Corrigés détaillés et commentés

5e édition
+ exos-minutes

ellipses

PRÉPAS SCIENCES
collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

Chimie PCSI

5e édition

Elsa CHOUBERT
professeure au lycée Stanislas (Cannes)

Thierry FINOT
professeur au lycée Lavoisier (Paris)

avec la contribution de

Camille BONOMELLI
chercheuse à l'université d'Oxford

Viviane CAMPOMAR
professeure au lycée Henri IV (Paris)

ellipses

COLLECTION
PRÉPAS SCIENCES

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr

Un étudiant n'est pas un sac que l'on remplit mais une bougie que l'on enflamme.

Vladimir Arnold, mathématicien russe.

Les notices culturelles « Un scientifique » et « Un peu d'histoire »
des pages de titre des chapitres ont été rédigées par Bertrand Hauchecorne.

ISBN 9782340-105225
Dépôt légal : juillet 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

Avant-propos

Réussir en classes préparatoires nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un DS, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en mathématiques comme en physique ou chimie.

Le résumé de cours est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un DS, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

La partie « méthodes » vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

La partie « vrai/faux » vous permet de tester votre recul par rapport au programme et de remédier à quelques mauvais réflexes. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

Les exercices sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Du nouveau dans cette édition

Une note **Apprendre efficacement la chimie (et la physique)**, en début d'ouvrage, vous guide dans l'organisation de votre travail.

Dans chaque chapitre, quelques **exercices en moins de 5 minutes**, portant chacun sur un unique point du chapitre, vous permettent de tester vos réflexes en application directe des cours.

Ainsi l'ouvrage de chimie comme ceux de physique, de maths, de sciences industrielles de l'ingénieur et d'informatique vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne

Sommaire

Apprendre efficacement la chimie (et la physique) VII

1. État et évolution d'un système chimique 1
2. Cinétique chimique macroscopique 39
3. Molécules et ions 81
4. Stéréochimie organique 115
5. Interactions intermoléculaires 155
6. Réactivité des espèces organiques 187
7. Modification de groupe caractéristique 217
8. Construction de squelette carboné 255
9. Mécanismes réactionnels *(PC)* 299
10. Solides cristallins 343
11. Réactions acido-basiques 375
12. Réactions de dissolution ou de précipitation 423
13. Réactions d'oxydo-réduction 467
14. Diagrammes potentiel-pH 521
15. Analyse spectroscopique *(PC)* 563
16. Oxydo-réduction en chimie organique *(PC)* 607
17. Activation de groupe caractéristique *(PC)* 643
18. Stratégie de synthèse *(PC)* 687

Index 729

Apprendre efficacement la chimie (et la physique)

Bienvenue en prépa !

On vous a prédit l'enfer, des professeurs impitoyables, des camarades inabordables, du travail interminable ? Tout cela est faux et ridicule… sauf en ce qui concerne le travail ! Eh oui, ce seront deux années riches et intenses, pleines d'émotions diverses, dont en premier lieu le **plaisir d'apprendre**. Par rapport aux années précédentes, la densité des connaissances et compétences à acquérir augmente fortement ; une **bonne organisation** est donc nécessaire pour en assimiler le plus possible. Ces quelques conseils concernent plus particulièrement la chimie (et la physique), mais beaucoup peuvent s'étendre aux autres matières.

Tirez profit des séances de cours

Les séances de cours de votre professeur(e) seront vos premiers contacts avec les nouveautés à apprendre, et aussi les meilleurs moments pour les assimiler, grâce notamment à leur **interactivité** : vous avez en face de vous une personne à qui poser des questions, profitez-en (avec modération !), et à l'inverse, osez proposer des réponses aux questions posées. N'ayez pas peur que votre question ou réponse soit stupide : en sciences, les erreurs elles-mêmes sont intéressantes, et à votre niveau, de nombreuses erreurs sont classiques et donneront l'occasion à votre professeur(e) de vous expliquer certains points délicats.

> *Ce qui est inefficace en revanche, c'est de passer le cours à recopier ce qui est écrit au tableau, sans rien y comprendre parce qu'on discute d'autre chose…*

Revoyez votre cours et ordonnez vos connaissances

L'attention en classe ne suffit plus pour tout retenir : vous devez **revoir le cours** chez vous. Le résumé de cours que vous trouverez dans chaque chapitre de cet ouvrage est là pour vous aider à assimiler ces contenus, qui peuvent être formulés ou ordonnés d'une façon différente de celle de votre cours. Vu sous différents angles, un objet apparaît dans toutes ses dimensions !

De plus, devant le foisonnement d'informations, vous devrez **mettre de l'ordre dans vos idées**. En apprenant des définitions et des formules, cherchez bien à comprendre le lien entre elles : deux formules décrivent-elles deux hypothèses alternatives, ou bien celle-ci est-elle un cas particulier de celle-là, ou encore l'une d'elles est-elle l'analogue de l'autre dans une situation différente ? Retenez bien également les **conditions d'application** précises de chaque formule.

Affinez votre compréhension avec les travaux pratiques

Les séances de TP font partie intégrante de l'apprentissage de nouvelles notions chimiques ou physiques, ne les négligez pas ! En plus de développer des compétences spécifiques, qui feront l'objet d'épreuves de concours dédiées, elles sont l'occasion d'observer concrètement et de mesurer des phénomènes et des objets qui pouvaient sembler abstraits dans le cours. Certains points de cours ou exercices de cet ouvrage font référence aux outils et techniques de TP.

Entraînez-vous sur les exercices

On vous a donné beaucoup d'exercices à résoudre, et vous en trouverez encore plus dans cet ouvrage, comment gérer cette quantité ? Ce qui est important est de **chercher**, même si on ne trouve pas toujours ! Pour chaque type de question, cherchez tout d'abord quels points du cours permettent de l'aborder, et quelles méthodes sont utiles, puis mettez en œuvre la démarche détaillée jusqu'au bout au moins une fois, pour vérifier que vous identifiez tous les éléments importants. N'oubliez pas de **valider** vos résultats, en évaluant leur pertinence en fonction du contexte.

> *Ce qui ne fonctionne pas du tout, c'est de lire simplement des corrigés d'exercices que l'on n'a pas cherchés au préalable. C'est comme si vous vouliez apprendre un sport, ou un instrument de musique, en regardant simplement d'autres le pratiquer, sans jamais essayer vous-même !*

Les séances de travaux dirigés doivent être l'occasion de confronter vos tentatives de résolution avec celles de vos camarades, de comprendre (ou d'expliquer aux autres) pourquoi telle méthode est judicieuse et telle autre n'est pas adaptée, et de corriger vos erreurs. Là aussi, soyez un élément actif du groupe !

> *Si vous vous contentez de recopier passivement le corrigé des exercices laborieusement écrit au tableau par vos camarades, vous perdez votre temps !*

Mettez à profit les évaluations

Les différentes évaluations (colles, devoirs écrits) doivent vous aider à **mesurer vos acquis** en termes de connaissances et de compétences, et à **identifier vos points faibles**, sur lesquels vous pourrez travailler plus spécifiquement. Elles sont des outils dans votre formation, mais n'en constituent pas le but, qui est tout d'abord de vous amener à la réussite aux concours, et à plus long terme, de faire de vous des scientifiques !

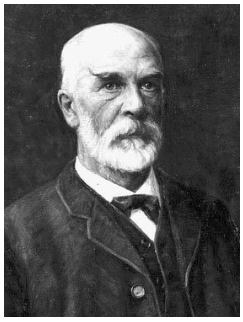
Bon courage !

Ayez confiance en vous, car vous n'êtes pas là par hasard, vous avez un potentiel à exploiter. Et ayez confiance dans la qualité de votre formation en classe préparatoire, qui est massivement plébiscitée par les personnes l'ayant suivie avant vous.
Nous attendons votre contribution au futur de l'humanité !

Chapitre 1

État et évolution d'un système chimique

UN SCIENTIFIQUE



Le scientifique norvégien **Cato Guldberg** (1836-1902) suit une formation universitaire en mathématiques et physique à Christiania (actuelle Oslo), où il enseigne par la suite. Son beau-frère, le chimiste Peter Waage, le motive pour travailler avec lui sur les équilibres chimiques. Les deux hommes publient leurs recherches en 1864 en norvégien, puis en 1867 en français, sous le titre *Études sur les affinités chimiques*, ouvrage dans lequel est énoncée la loi d'action des masses.

Un peu d'histoire

Les travaux de recherche des deux mathématiciens et chimistes norvégiens Cato Guldberg et Peter Waage ont permis de concilier les approches cinétique et thermodynamique de l'équilibre chimique, en proposant la loi d'action des masses. Dans sa formulation cinétique, cette loi établit que la vitesse d'une réaction élémentaire est proportionnelle aux concentrations des espèces réactives. Dans sa formulation thermodynamique, elle donne l'expression de la constante d'équilibre associée à une équation de réaction.

Ces deux aspects, complémentaires, mettent en lumière la notion d'équilibre dynamique. Cette loi n'attira que peu d'attention de la part de la communauté scientifique, jusqu'à ce que Jacobus van 't Hoff parvienne à une relation similaire et démontre expérimentalement sa validité, et que Gibbs en fournisse une démonstration fondée sur les principes de la thermodynamique.

Objectifs

Ce qu'il faut connaître

- Les grandeurs physiques permettant de décrire l'état d'un système physico-chimique
- L'expression de l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange
- L'expression du quotient réactionnel associé à une équation donnée
- Le critère d'évolution spontanée d'un système en transformation

Ce qu'il faut savoir faire

- Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système
- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes
- Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable
- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique
- Identifier un état d'équilibre chimique
- Déterminer la composition d'un système dans l'état final d'une transformation chimique
- Identifier les paramètres d'influence d'un état d'équilibre et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable

■■ Résumé de cours

■ Description d'un système physico-chimique

❑ Système physico-chimique

Une **espèce** (ou un **constituant**) physico-chimique est une substance caractérisée par sa formule chimique et son état physico-chimique (solide, liquide, gaz, ou soluté). Un **système physico-chimique** peut être constitué d'une seule espèce chimique (**corps pur**) ou de plusieurs espèces chimiques (**mélange**). Un **état** de ce système est caractérisé par la donnée de certaines grandeurs physiques, pouvant être extensives ou intensives.

❑ Grandeurs intensives et extensives

Une grandeur **extensive** est relative à un système entier, elle constitue un stock contenu dans le système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Exemples : quantité de matière, masse, volume, énergie…

Une grandeur **intensive** est définie en chaque point d'un système, elle décrit une propriété locale. Un système dans lequel les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est qualifié d'**homogène**. Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. Exemples : température, pression, masse volumique, concentration en quantité de matière…

⇨ **Méthode 1.1. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable**

❑ Composition d'un système

Elle peut être décrite par les quantités de matière n_{A_i} (en mol) des constituants A_i du système. Selon les cas, on utilise aussi d'autres grandeurs.

Mélange homogène

La **fraction molaire** x_i d'un constituant A_i d'un mélange homogène est le rapport $\boxed{x_i = \dfrac{n_{\mathrm{A}_i}}{n_{\text{totale}}}}$.

Système gazeux

En chimie, on considère généralement que les gaz se comportent comme des **gaz parfaits**. On peut alors utiliser l'équation d'état : $\boxed{PV = n_{\text{tot,gaz}} RT}$.

P s'exprime en pascals (Pa), V en mètres cubes (m^3), $n_{\text{tot,gaz}}$ en moles (mol), T en kelvins (K) ; $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ est la constante des gaz parfaits.

La **pression partielle** P_i d'un constituant gazeux A_i du système est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total V du système à la température T considérée.

Dans le modèle du gaz parfait : $\boxed{P_i V = n_{\mathrm{A}_i} RT}$.

La pression partielle de A_i est donc proportionnelle à sa fraction molaire x_i : $P_i = x_i \times P$.

Espèce dissoute

La dissolution d'un soluté dans le solvant eau conduit à une solution aqueuse. Les constituants de cette solution (sauf l'eau) sont des **espèces dissoutes**. La **concentration en quantité de matière** d'une espèce dissoute A_i est $\boxed{[\mathrm{A}_i] = \dfrac{n_{\mathrm{A}_i}}{V_{\mathrm{sol}}}}$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) où V_{sol} est le volume de la solution (en L). Sa **concentration en masse** est $\boxed{c_{\mathrm{m},\mathrm{A}_i} = \dfrac{m_{\mathrm{A}_i}}{V_{\mathrm{sol}}}}$ (en $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$) où m_{A_i} est la masse du constituant (en g).

■ Évolution d'un système physico-chimique

❑ Transformation chimique

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une **transformation chimique**.
La **réaction chimique** est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des **réactifs** aux **produits**), et qui donne lieu à une écriture symbolique appelée **équation de réaction**, que l'on peut mettre sous la forme :

$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0$ où ν_i est le **nombre stœchiométrique algébrique** du constituant A_i, positif pour un produit, négatif pour un réactif.

On peut signaler en indice l'état physico-chimique des espèces intervenant : (g) pour un constituant gazeux, (s) pour un solide, (l) pour un liquide et (aq) pour un soluté en solution aqueuse (dans le solvant eau).

❑ Quotient de réaction

Pour un système chimique siège d'une réaction d'équation $\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0$, le **quotient de réaction** Q_{r} est une grandeur sans dimension caractérisant l'état du système :

$$\boxed{Q_{\mathrm{r}} = \prod_i a(\mathrm{A}_i)^{\nu_i}}$$

où les $a(\mathrm{A}_i)$ sont les **activités** des diverses espèces chimiques à l'instant considéré.

Expressions des activités

- Pour un constituant A_i sous forme de solide ou de liquide pur : $a(\mathrm{A}_i) = 1$.
- Pour le solvant (l'eau pour les solutions aqueuses) : $a(\mathrm{A}_i) = 1$.
- Pour un soluté en solution très diluée : $a(\mathrm{A}_i) = \dfrac{[\mathrm{A}_i]}{c^\circ}$ où $[\mathrm{A}_i]$ est la concentration molaire de A_i et $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. C'est donc la valeur numérique de $[\mathrm{A}_i]$ en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
- Pour un gaz parfait dans un mélange gazeux : $a(\mathrm{A}_i) = \dfrac{P_i}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle de A_i et $P^\circ = 1$ bar. C'est donc la valeur numérique de P_i en bar.

Par abus de notation, on omet parfois d'écrire c° ou P° dans les calculs.

❑ Évolution spontanée d'un système

Lors de l'évolution spontanée du système, le quotient de réaction Q_r tend vers la **constante d'équilibre** $K°(T)$, caractéristique de l'équation de réaction, et qui ne dépend que de la température. Ceci constitue la **loi de Guldberg et Waage** (ou **loi d'action des masses**), dont l'expression mathématique est donc : $\boxed{\prod_i a(\mathrm{A}_i)_{\text{éq}}^{\nu_i} = K°(T)}$.

⇨ **Méthode 1.2. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système**

❑ Avancement d'une transformation chimique

L'**avancement** (noté ξ et exprimé en mol) permet de décrire l'état du système au cours de la transformation chimique. Il est nul dans l'état initial et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement). Un tableau d'avancement permet de faire un bilan de matière de la transformation chimique.

La quantité de matière d'un constituant quelconque A_i, de nombre stœchiométrique algébrique ν_i, vaut à un instant quelconque : $n_{\mathrm{A}_i}(t) = n_{\mathrm{A}_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$.

⇨ **Méthode 1.3. Établir le tableau d'avancement d'une transformation**

❑ État final d'un système chimique

L'état final du système est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

La transformation est **totale** si elle s'achève lorsque l'on a consommation totale d'un des réactifs (appelé **réactif limitant**). L'avancement ξ augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale ξ_{max} permise par les quantités introduites.

Une transformation est **limitée** (non totale) lorsque l'avancement final ξ_f n'atteint pas la valeur maximale ξ_{max}. L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est un état d'**équilibre chimique**, où réactifs et produits coexistent : $\xi_f = \xi_{éq}$.

Le caractère total ou limité d'une transformation chimique dépend de la composition initiale du système, de la stœchiométrie de la réaction et de la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction.

⇨ **Méthode 1.4. Déterminer la composition d'un système dans l'état final**

■ Optimisation d'un procédé chimique

Lorsqu'un procédé met en jeu une ou plusieurs réactions chimiques, on peut jouer sur les valeurs des paramètres d'influence du système pour optimiser une synthèse, ou pour minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable par exemple.

❑ Paramètres d'influence

Parmi les paramètres descriptifs d'un système physico-chimique, certains sont des paramètres d'influence d'un état d'équilibre : leur modification entraîne une évolution du système jusqu'à un nouvel état final. Lorsque l'évolution se fait jusqu'à un nouvel état d'équilibre du même système chimique, on parle de **déplacement d'équilibre**. Lorsque l'évolution se traduit par l'apparition ou la disparition totale d'un constituant du système, il y a **rupture d'équilibre**.

❑ Modification de la valeur de la constante d'équilibre

La constante d'équilibre associée à une équation dépend de la température (sauf si la réaction est athermique). Une modification de la température à pression et composition constantes entraîne donc une évolution du système chimique.

❑ Modification de la valeur du quotient réactionnel

Une modification de la pression (à température et composition constantes), ou de la composition du système (par ajout d'un constituant actif ou inactif dans la réaction chimique) peut influer sur la valeur du quotient réactionnel et entraîner une évolution du système chimique.

⇨ **Méthode 1.5. Choisir la modification d'un paramètre d'influence pour optimiser un procédé chimique**

■■ Méthodes

■ Comment décrire l'évolution d'un système chimique ?

❑ Méthode 1.1. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable

Soit Y une variable descriptive d'un système physico-chimique.
Soient Σ_1 et Σ_2 deux sous-systèmes identiques, tels que $Y(\Sigma_1) = Y(\Sigma_2)$.
– Si, lorsqu'on réunit Σ_1 et Σ_2, on a $Y(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = Y(\Sigma_1) + Y(\Sigma_2)$, Y est une grandeur extensive.
– Si, lorsqu'on réunit Σ_1 et Σ_2, on a $Y(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = Y(\Sigma_1) = Y(\Sigma_2)$, Y est une grandeur intensive.
Par ailleurs, une variable définie comme le rapport de deux grandeurs extensives est intensive.

⇨ **Exercice 1.1**

Considérons deux sous-systèmes identiques Σ_1 et Σ_2 contenant chacun un volume $V = 1$ L d'eau liquide. Lorsqu'on rassemble ces deux sous-systèmes, le volume vaut $V(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = V + V = 2V = 2$ L. Le volume est donc une grandeur extensive.

Considérons deux salles identiques, chacune à la pression $P = 1{,}013$ bar. La réunion de ces deux salles sera elle aussi caractérisée par une pression $P = 1{,}013$ bar. La pression est donc une grandeur intensive.

La concentration en quantité de matière d'une espèce dissoute est définie par : $[\mathrm{A}_i] = \dfrac{n_{\mathrm{A}_i}}{V_{\mathrm{sol}}}$. La quantité de matière et le volume étant deux grandeurs extensives, la concentration en quantité de matière est une grandeur intensive.

❑ Méthode 1.2. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système

Calculer le quotient de réaction à l'instant considéré.
– Si $Q_{\mathrm{r}} < K°(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction (de la gauche vers la droite).
– Si $Q_{\mathrm{r}} > K°(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction (de la droite vers la gauche).
– Si $Q_{\mathrm{r}} = K°(T)$, le système est à l'équilibre.

⇨ **Exercices 1.6 à 1.11**

On donne (à 25 °C) la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante : $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) = CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$ $K°(25\ °C) = 2{,}5 \cdot 10^4$.

On souhaite prévoir le sens d'évolution du système lorsqu'on mélange :
- un volume $V_1 = 15$ mL d'une solution S_1 d'acide éthanoïque CH_3COOH ;
- un volume $V_2 = 5{,}0$ mL d'une solution S_2 de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ + Cl^-$) ;
- un volume $V_3 = 10$ mL d'une solution S_3 d'éthanoate de sodium ($Na^+ + CH_3COO^-$) ;
- un volume $V_4 = 10$ mL d'une solution S_4 d'ammoniac NH_3.

Les solutions S_1, S_2, S_3 et S_4 ont la même concentration molaire $c = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculons le quotient de réaction dans l'état initial :

$$Q_{r,i} = \frac{a(CH_3COO^-)_i \cdot a(NH_4^+)_i}{a(CH_3COOH)_i \cdot a(NH_3)_i} = \frac{[CH_3COO^-]_i \cdot [NH_4^+]_i}{[CH_3COOH]_i \cdot [NH_3]_i}.$$

En tenant compte de la dilution lors du mélange des quatre solutions :

$$[CH_3COO^-]_i = \frac{cV_3}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ ;\ [NH_4^+]_i = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ ;$$

$[CH_3COOH]_i = 3{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[NH_3]_i = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On calcule alors $Q_{r,i} = 0{,}33 < K°(25\ °C)$. Le système évolue donc dans le sens direct de l'équation de réaction.

❑ Méthode 1.3. Établir le tableau d'avancement d'une transformation

Calculer les quantités de matière des espèces présentes dans l'état initial.
Dans un tableau faisant apparaître l'équation de la réaction :
- indiquer sur une première ligne la composition du système dans l'état initial ;
- exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement à un instant quelconque de la transformation, avec $n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$;
- exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement final dans l'état final de la transformation.

Le tableau d'avancement peut être établi sous forme littérale ou numérique.

⇨ **Exo minute 1.C, Exercices 1.1, 1.3 à 1.8, 1.10, 1.11**

Établissons le tableau d'avancement de la transformation sur l'exemple précédent. Comme l'évolution du système se fait dans le sens direct de l'équation, ce sens est conservé dans le tableau d'avancement.

Avec les notations précédentes, les quantités initiales sont : $n_{CH_3COOH,i} = n_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol ; $n_{NH_3,i} = n_4 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol ; $n_{CH_3COO^-,i} = n_3 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol et $n_{NH_4^+,i} = n_2 = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol.

Le tableau d'avancement s'écrit alors :

mol	$CH_3COOH(aq)$	$+ NH_3(aq)$	$= CH_3COO^-(aq)$	$+ NH_4^+(aq)$
$t = 0$	n_1	n_4	n_3	n_2
t	$n_1 - \xi$	$n_4 - \xi$	$n_3 + \xi$	$n_2 + \xi$
t_f	$n_1 - \xi_f$	$n_4 - \xi_f$	$n_3 + \xi_f$	$n_2 + \xi_f$

Remarques

– Pour les réactions en solution aqueuse, lorsque le volume ne varie pas, il est possible d'établir un tableau d'avancement en concentrations. Les concentrations aux instants $t = 0$, t et t_f devront alors apparaître, et la variable « avancement » sera l'avancement volumique, noté x, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– On omet parfois une des deux dernières lignes du tableau d'avancement par souci de rapidité. L'instant quelconque envisagé peut alors désigner ou non l'état final de la transformation.

❑ Méthode 1.4. Déterminer la composition d'un système dans l'état final

– Si la transformation est totale (en général on en fait l'hypothèse si $K°(T) > 10^4$), déterminer le réactif limitant de la transformation. Pour cela, calculer la valeur de ξ qui annule la quantité de matière finale de chacun des réactifs : l'avancement maximal ξ_{max} est la plus petite de ces valeurs. En déduire alors les quantités de matière finales de tous les constituants du système. On peut finalement vérifier la cohérence des résultats avec l'hypothèse d'une transformation totale.

– Si la transformation n'est pas totale, exprimer la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction en fonction des activités des réactifs et produits à l'équilibre puis en fonction de ξ_f. Résoudre l'équation correspondante pour déterminer la valeur de ξ_f. En déduire alors les quantités de matière finales de tous les constituants du système.

⇨ **Exercices 1.3 à 1.9**

Reprenons l'exemple précédent.

Pour l'équation : $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{NH}_3\text{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{NH}_4^+\text{(aq)}$

la constante d'équilibre est $K°(25\ °\text{C}) = 2{,}5 \cdot 10^4 > 10^4$.

Considérons la transformation comme totale.

Si CH_3COOH est le réactif limitant, $\xi_{max,1} = n_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Si NH_3 est le réactif limitant, $\xi_{max,2} = n_4 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol. $\xi_{max,2} < \xi_{max,1}$ donc NH_3 est le réactif limitant et $\xi_{max} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol.

On en déduit la composition du système dans l'état final :

mol	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$	$+ \text{NH}_3\text{(aq)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}$	$+ \text{NH}_4^+\text{(aq)}$
$t = 0$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$		$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$
t_f	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	/		$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$

Les concentrations valent dans l'état final : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{éq} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{éq} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+]_{éq} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration résiduelle en ammoniac peut être calculée à partir de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [NH_4^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \cdot [NH_3]_{éq}} \Leftrightarrow [NH_3]_{éq} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [NH_4^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \cdot K^\circ}.$$

On trouve : $[NH_3]_{éq} = 6{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale en ammoniac, ce qui est bien cohérent avec le fait de considérer la transformation comme totale.

❑ Méthode 1.5. Choisir la modification d'un paramètre d'influence pour optimiser un procédé chimique

– Identifier le paramètre d'influence étudié.
– Une variation de température à pression et composition constantes modifie de la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ (sauf si la réaction est athermique) sans modifier la valeur du quotient réactionnel. À partir d'un état d'équilibre à la température T_1 tel que $Q_r = K^\circ(T_1)$, comparer le quotient réactionnel Q_r à la valeur $K^\circ(T_2)$ de la constante d'équilibre à la température T_2. Conclure sur le sens d'évolution du système grâce au critère d'évolution spontanée. En déduire si la variation de température est favorable à la réaction (évolution dans le sens direct de l'équation de réaction) ou défavorable (évolution dans le sens indirect).
– Une variation de pression ou de composition (à température constante) peut modifier la valeur du quotient réactionnel Q_r sans modifier la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. Exprimer le quotient réactionnel en fonction du paramètre étudié et observer quelle influence a la variation de ce paramètre sur Q_r. À partir d'un état d'équilibre tel que $Q_r = K^\circ(T)$, comparer le quotient réactionnel Q'_r obtenu après variation du paramètre d'influence à la valeur $K^\circ(T)$. Conclure sur le sens d'évolution du système grâce au critère d'évolution spontanée. En déduire si la variation de température est favorable à la réaction (évolution dans le sens direct de l'équation de réaction) ou défavorable (évolution dans le sens indirect).

⇨ **Exo minute 1.D, Exercices 1.9, 1.10, 1.11**

La synthèse de l'ammoniac peut être modélisée par la réaction d'équation :

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) = 2\ NH_3(g)$$

On donne l'expression du logarithme de la constante d'équilibre K° associée à cette équation en fonction de la température : $\ln K^\circ = -23{,}8 + \frac{11{,}0 \cdot 10^3}{T}$.

On souhaite déterminer s'il est préférable de travailler à haute ou basse température pour optimiser le rendement de la transformation.
Une variation de température entraîne une modification de la valeur de la constante d'équilibre. Sur cet exemple, K° est une fonction décroissante de la température.

Considérons que le système est initialement à la température T_1, dans un état d'équilibre tel que $Q_r = K°(T_1)$. Si on augmente la température jusqu'à une valeur $T_2 > T_1$ sans modifier la pression ni la composition du système, la constante d'équilibre diminue, de telle sorte que $K°(T_2) < K°(T_1)$. Le quotient réactionnel, quant à lui, conserve la même valeur. On a ainsi $Q_r > K°(T_2)$. Le système va alors évoluer dans le sens indirect de l'équation de réaction, ce qui est défavorable à la synthèse de l'ammoniac. On en conclut que, d'un point de vue thermodynamique, il est nécessaire de travailler à une faible température pour optimiser la synthèse de l'ammoniac.
Cependant, la température est un facteur cinétique, et un abaissement de température entraîne une diminution de la vitesse de réaction ; il est donc nécessaire de faire un compromis entre les aspects thermodynamique et cinétique de la synthèse pour choisir la température de travail.

Pour savoir si un ajout d'argon (un gaz inerte vis-à-vis de la réaction) à température et pression constantes est favorable à la synthèse, il faut exprimer le quotient réactionnel :
$Q_r = \frac{P_{NH_3}^2 \cdot (P°)^2}{P_{H_2} \cdot P_{N_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 \cdot (P°)^2}{x_{H_2} \cdot x_{N_2}^3 \cdot P_{tot}^2} = \frac{n_{NH_3}^2 \cdot n_{tot}^2}{n_{H_2} \cdot n_{N_2}^3} \left(\frac{P°}{P_{tot}} \right)^2$. Un ajout d'argon entraîne une augmentation de n_{tot}, donc de Q_r. Si on considère le système initialement dans un état d'équilibre tel que $Q_r = K°(T)$, on aura après ajout d'argon $Q'_r > Q_r$ donc $Q'_r > K°(T)$. Le système va alors évoluer dans le sens indirect de l'équation de réaction, ce qui est défavorable à la synthèse de l'ammoniac.

Vrai/Faux

		Vrai	Faux
1.	La pression partielle d'un gaz est une grandeur intensive.	☐	☐
2.	L'activité du solvant est égale à 1.	☐	☐
3.	Un système évolue dans le sens direct si $K^\circ > 1$.	☐	☐
4.	La valeur de K° dépend des conditions initiales.	☐	☐
5.	À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à K°.	☐	☐
6.	L'avancement d'une transformation est une grandeur sans dimension.	☐	☐
7.	L'avancement d'une transformation est nul dans l'état initial.	☐	☐
8.	Le réactif limitant d'une transformation est celui dont on a introduit la plus petite quantité de matière initialement.	☐	☐
9.	Une élévation de température peut entraîner une diminution du rendement d'une synthèse.	☐	☐
10.	Une modification de la pression peut entraîner un déplacement d'équilibre par modification de la constante d'équilibre.	☐	☐

■■ Énoncé des exercices

■ Exercices en moins de 5 minutes ⏱

❑ Exo minute 1.A. Gaz parfait

Calculer la quantité de matière de dioxygène présente dans une chambre de 12 m^3 à la pression atmosphérique $P_{atm} = 1{,}013$ bar et à la température $\theta = 20$ °C. L'air est considéré comme un mélange de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

❑ Exo minute 1.B. Quotient de réaction

La synthèse de l'ammoniac NH_3 met en jeu une transformation en phase gazeuse, que l'on peut modéliser par la réaction d'équation : $N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = 2\ NH_{3(g)}$

On considère un mélange initial de diazote, dihydrogène et ammoniac sous une pression totale égale à 3,0 bar, dans lequel les proportions initiales des trois gaz sont respectivement 50 %, 30 % et 20 %. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial de la transformation.

❑ Exo minute 1.C. Constante de réaction

L'oxalate de calcium $CaC_2O_{4(s)}$ est un solide ionique, dont la dissolution dans l'eau conduit à des ions calcium et oxalate. Cette dissolution est modélisée par la réaction d'équation :

$$CaC_2O_{4(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + C_2O^{2-}_{4(aq)}$$

Lorsqu'on introduit une quantité $n_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol d'oxalate de calcium dans $V = 50{,}0$ mL d'eau à 25 °C, on obtient dans l'état final $n_f = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol d'ions calcium et une même quantité de matière d'ions oxalate.

L'état final est-il un état d'équilibre ? Le cas échéant, calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction, à la température $\theta = 25$ °C.

❑ Exo minute 1.D. Paramètres d'influence

La réaction modélisant la synthèse de l'éthanol a pour équation :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CH_3CH_2OH_{(g)}$$

La constante d'équilibre associée à cette équation vaut $K° = 1{,}2 \cdot 10^{1}$ à 273 K, et $K° = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ à 513 K.

Quelles conditions de pression (faible ou élevée) et de température (faible ou élevée) sont favorables à la synthèse de l'éthanol ? Justifier.

■ Système physico-chimique et transformations chimiques

❑ Exercice 1.1. Grandeurs intensives et extensives



L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Elle est notamment utilisée pour ses propriétés antiseptiques ou décolorantes, grâce au fort pouvoir oxydant de H_2O_2. Le peroxyde d'hydrogène se décompose en eau liquide et en dioxygène gazeux selon une réaction lente. Le *titre*, exprimé en « volumes », d'une solution d'eau oxygénée est défini comme le volume de dioxygène, en litres, libéré par la décomposition d'un litre d'eau oxygénée à 0 °C et sous une pression de 1,013 bar. Dans ces conditions, le volume molaire des gaz est égal à 22,4 $L \cdot mol^{-1}$.

On peut vérifier le titre d'une solution commerciale d'eau oxygénée par un titrage de la solution par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration connue. La détermination du volume à l'équivalence permet de calculer la concentration de la solution titrée, puis le titre de cette solution grâce à un bilan de matière, en reliant les différentes quantités de matière à l'avancement de la réaction de décomposition.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

2. Dans le texte ci-dessus, identifier les variables physico-chimiques citées, leur attribuer un symbole, et indiquer si elles sont intensives ou extensives.

3. Calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène d'une eau oxygénée à 10 volumes.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

❑ Exercice 1.2. Piles à combustible

Une pile à combustible (PAC) est un générateur dans lequel la production d'électricité se fait grâce à la réduction d'un comburant et à l'oxydation d'un combustible, tous deux étant fournis au fur et à mesure de leur consommation : la pile peut alors fonctionner indéfiniment pourvu que l'approvisionnement soit assuré. Le comburant est du dioxygène gazeux. Dans les questions suivantes, en l'absence de précisions supplémentaires, l'eau est obtenue à l'état liquide.



1. Le combustible est le plus souvent du dihydrogène. Ce combustible, gazeux à température ambiante et inflammable, pose des problèmes de stockage, mais l'intérêt de cette PAC est la formation d'eau, non polluante.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la PAC à dihydrogène.

2. Un autre combustible possible est le méthanol. Ce combustible est certes toxique, mais liquide à température ambiante : on se dispense ainsi du problème de stockage du dihydrogène. Une telle pile à combustible est appelée DMFC *(direct methanol fuel cell)*. Le méthanol est principalement produit à partir de gaz naturel.
Le fonctionnement de la PAC met en jeu la transformation du méthanol en dioxyde de carbone gazeux, tandis que le dioxygène gazeux est transformé en eau.



Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la pile DMFC.

3. Le méthane CH_4 gazeux peut lui aussi être utilisé comme combustible primaire dans les PAC. L'obtention d'un bon rendement nécessite au préalable la transformation du méthane en dihydrogène, dans un reformeur, réacteur qui vient se mettre en amont de la PAC.

a) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre le méthane et la vapeur d'eau, conduisant à la formation de dihydrogène et de monoxyde de carbone gazeux.

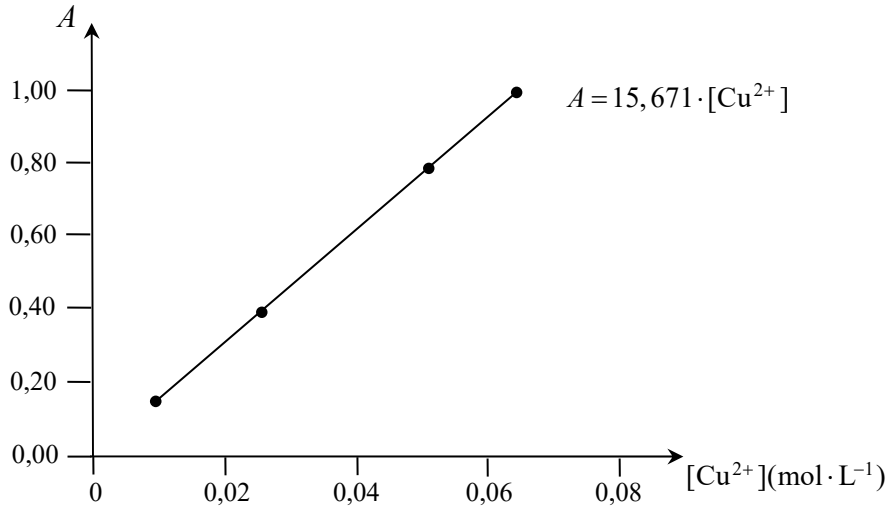
b) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu dans la PAC au méthane, le comburant étant toujours le dioxygène.

❑ Exercice 1.3. Composition d'un laiton

Le laiton est un alliage métallique contenant du zinc et du cuivre. On considère un laiton de formule Zn_xCu_y, avec $x + y = 1$, dont on cherche à déterminer la composition. Pour cela, le laiton est oxydé par une solution d'acide nitrique en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} selon une transformation chimique totale.
La réaction a pour équation :

$$3\,Zn_xCu_{y(s)} + 2\,NO_{3(aq)}^- + 8\,H_3O_{(aq)}^+ = 3x\,Zn_{(aq)}^{2+} + 3y\,Cu_{(aq)}^{2+} + 2\,NO_{(g)} + 12\,H_2O_{(l)}$$

Le dosage des ions cuivre(II) dans la solution obtenue permettra de déterminer la composition du laiton.
On verse, à 25 °C, $V_0 = 5{,}00$ mL de solution d'acide nitrique à 65 % en masse dans un bécher contenant $m = 1{,}5484$ g de laiton. Après réaction on introduit lentement la solution dans une fiole jaugée de volume $V = 0{,}500$ L contenant de l'eau, puis on ajuste au trait de jauge avec de l'eau. L'acide nitrique est en excès par rapport au laiton. On observe le dégagement gazeux du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en NO_2 au contact de l'air.
Les ions cuivre(II) présents dans la solution obtenue sont dosés par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. On a préalablement tracé la droite d'étalonnage $A = f([Cu^{2+}])$.



1. L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est $A = 0{,}486$. En déduire le pourcentage massique de cuivre dans le laiton.

2. Calculer la valeur numérique de x dans la formule du laiton Zn_xCu_y.

3. Vérifier que l'acide nitrique était bien en excès par rapport au laiton.

Données

Masses molaires : $M_{Zn} = 65{,}390\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{Cu} = 63{,}546\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{HNO_3} = 63{,}013\ g \cdot mol^{-1}$.

Masse volumique à 25 °C de la solution d'acide nitrique à 65 % en masse : $\rho = 1{,}40\ g \cdot mL^{-1}$.

L'acide nitrique est un acide fort dans l'eau, totalement dissocié en ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $NO^-_{3(aq)}$.

D'après CCINP

■ État final d'un système chimique en transformation

❑ Exercice 1.4. Transformation totale ?

On cherche à évaluer l'influence de plusieurs facteurs sur le taux d'avancement final de plusieurs transformations acido-basiques.

1. Considérons la transformation chimique décrite par l'équation :

$$HSO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} = SO^{2-}_{4(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad K°(25\ °C) = 10^{-2}$$

a) Initialement, les ions hydrogénosulfate HSO^-_4 sont introduits à la concentration $c = 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final de la transformation, défini comme le rapport de l'avancement final sur l'avancement maximal de la transformation. Commenter.

b) Même question si $c = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$. Conclure.

2. Considérons à présent la transformation chimique décrite par l'équation :

$$HCOOH_{(aq)} + HSO^-_{3(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2SO_{3(aq)} \qquad K°(25\ °C) = 10^2$$

a) Initialement, les deux réactifs sont introduits à la même concentration $c = 1{,}00 \cdot 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final de la transformation.

b) Même question si la concentration initiale de l'acide méthanoïque est $c = 1{,}00 \cdot 10^{-1}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la concentration initiale des ions hydrogénosulfite est égale à $10c$. Conclure.

3. Que montrent les résultats précédents ?

❑ Exercice 1.5. Dissolution de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique, appelée plus simplement l'hydroxyapatite, de formule $Ca_5(PO_4)_3OH$, est le constituant chimique principal de la partie minérale de l'os. Sa synthèse permet la production d'os artificiel.

On effectue la synthèse de l'hydroxyapatite en dissolvant dans l'eau, en milieu basique, du nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ et de l'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ solides. La transformation chimique est totale. Elle peut être modélisée par la réaction d'équation :

$$5\,Ca^{2+}_{(aq)} + 3\,HPO^{2-}_{4(aq)} + 4\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} + 4\,NH^{+}_{4(aq)}$$

1. Quelles masses de nitrate de calcium et d'hydrogénophosphate d'ammonium faut-il utiliser pour préparer une quantité d'hydroxyapatite égale à 0,010 mol ?

2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de l'hydroxyapatite en ions $Ca^{2+}_{(aq)}$, $PO^{3-}_{4(aq)}$ et $HO^{-}_{(aq)}$.

3. En réalité, l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique observée lorsqu'on introduit l'hydroxyapatite dans l'eau s'écrit :

$$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} + 3\,H_2O_{(l)} = 5\,Ca^{2+}_{(aq)} + 3\,HPO^{2-}_{4(aq)} + 4\,HO^{-}_{(aq)}$$

La constante d'équilibre associée à cette équation est $K^\circ = 10^{-62{,}7}$ à 25 °C.

Calculer la solubilité s de l'hydroxyapatite dans l'eau à 25 °C, définie comme la concentration des ions calcium dans la solution à l'équilibre, à partir d'un excès de solide introduit.

Données : $M_{Ca(NO_3)_2} = 164\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{(NH_4)_2HPO_4} = 132\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après Mines-Ponts

❑ Exercice 1.6. Transformation d'oxydo-réduction

Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20$ mL d'une solution de nitrate d'argent $(Ag^+ + NO_3^-)$ de concentration $c_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1} et un volume $V_2 = 20$ mL d'une solution de nitrate de cuivre $(Cu^{2+} + 2\,NO_3^-)$ de concentration $c_2 = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre de masse $m_{Cu} = 1{,}0$ g et un fil d'argent de masse $m_{Ag} = 0{,}50$ g bien décapés.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre les ions Ag^+ et le cuivre solide, avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. On donne la constante d'équilibre associée à cette équation à 25 °C : $K^\circ = 2{,}2 \cdot 10^{15}$.

2. Calculer la valeur du quotient de réaction associé à l'équation précédente dans l'état initial du système. En déduire le sens de l'évolution spontanée du système. Que peut-on observer dans le bécher ?

3. Déterminer la composition du système dans l'état final de la transformation.

Données : $M_{Cu} = 63{,}5\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{Ag} = 108\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

❑ Exercice 1.7. Équilibre de dimérisation

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation du perchlorure de fer $FeCl_3$, de constante $K_1^\circ(T)$ à température donnée.

$$(1) \quad 2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{tot} = 2$ bar.

À la température $T_1 = 650$ K, la constante d'équilibre vaut $K_1^\circ(T_1) = 175{,}5$ et à la température $T_2 = 750$ K, elle vaut $K_1^\circ(T_2) = 20{,}8$. Initialement, le système, maintenu à la température T_2, contient n_1 moles de $FeCl_3$ et n_1 moles de Fe_2Cl_6. Soit n_{tot} la quantité de matière totale d'espèces gazeuses dans le système.

1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de P°.

2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot}, de P° et de n_{tot}. Déterminer la valeur $Q_{r,i}$ à l'instant initial.

3. Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens de l'évolution spontanée du système.

D'après Centrale-Supélec

❑ Exercice 1.8. Transport du dioxygène dans le sang

Dans l'organisme, l'hémoglobine du sang permet le transport du dioxygène des poumons vers les organes. On étudie par la suite un modèle simplifié des transformations chimiques liées à ce transport. Le sang est assimilé à une solution aqueuse. Une sous-unité constitutive de l'hémoglobine sera notée $Hb_{(aq)}$ et le dioxygène dissous dans le sang $O_{2(aq)}$.

Au niveau des poumons, une sous-unité d'hémoglobine fixe une molécule de dioxygène pour donner une sous-unité d'oxyhémoglobine. L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est : $Hb_{(aq)} + O_{2(aq)} = HbO_{2(aq)}$ **(1)** avec $K_1 = 3{,}0 \cdot 10^5$ à la température d'étude.

1. À l'état initial, on suppose qu'un volume $V = 100$ mL de sang contient une masse $m = 15$ g de sous-unités d'hémoglobine et une concentration initiale en dioxygène dissous égale à $[O_2]_i = 9{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$.

Calculer la concentration finale en sous-unités d'oxyhémoglobine dans le sang.

2. Ce volume V de sang arrive au niveau des tissus des organes. À ce stade une partie du dioxygène dissous est absorbée par les tissus, faisant ainsi chuter la concentration en dioxygène dans le sang jusqu'à une valeur $[O_2] = 3{,}6 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$. Les autres concentrations sont supposées inchangées. Dans quel sens évolue le système ?

3. Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles et se dissout dans le sang.

a) Écrire l'équation, notée **(2)**, de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.

b) Pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ?

c) Chez l'être humain, le pH du sang est compris dans des limites très étroites : 7,36 à 7,42. D'autre part, l'oxyhémoglobine peut réagir avec les ions oxonium selon l'équation :

$$HbO_{2(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = O_{2(aq)} + HbH^+_{(aq)} + H_2O \quad \textbf{(3)}$$

Montrer que les ions H_3O^+ produits par la réaction d'équation **(2)** permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire tout en limitant la variation de pH liée à la dissolution de CO_2.

4. La combustion d'une substance contenant du carbone produit du monoxyde de carbone dans certaines conditions, par exemple dans les poêles ou fourneaux mal aérés, ou dans la fumée de cigarettes. L'équation associée à la réaction entre le monoxyde de carbone et une sous-unité d'hémoglobine s'écrit : $Hb_{(aq)} + CO_{(aq)} = HbCO_{(aq)}$ **(4)** avec $K_4 = 7{,}5 \cdot 10^7$.

Le tableau suivant donne les effets sur l'organisme associés aux valeurs du rapport des concentrations à l'équilibre : $\dfrac{[HbCO]_{éq}}{[Hb]_{éq}}$.

$\dfrac{[HbCO]_{éq}}{[Hb]_{éq}}$	de $1{,}1 \cdot 10^4$ à $2{,}6 \cdot 10^4$	de $2{,}6 \cdot 10^4$ à $2{,}6 \cdot 10^5$	supérieur à $2{,}6 \cdot 10^5$
Effets	maux de tête	intoxication grave	mort rapide

L'analyse du sang d'une personne ayant respiré de l'air pollué par du monoxyde de carbone a révélé une concentration en monoxyde de carbone dissous dans le sang égale à $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol · L^{-1}. Quels sont les effets ressentis par la personne ?

5. Au sein de l'organisme il y a donc compétition entre le dioxygène et le monoxyde de carbone pour se fixer sur l'hémoglobine (équations **(1)** et **(4)**). On atteint un état d'équilibre correspondant à l'équation :

$$HbO_{2(aq)} + CO_{(aq)} = HbCO_{(aq)} + O_{2(aq)} \quad \textbf{(5)}$$

Donner l'expression de la constante d'équilibre K_5 associée à l'équation **(5)** en fonction de K_1 et K_4 et calculer sa valeur.

6. Une personne empoisonnée au monoxyde de carbone est placée dans un caisson hyperbare dans lequel on impose une concentration élevée en dioxygène permettant ainsi d'augmenter la concentration de dioxygène dissous dans le sang. Expliquer qualitativement l'action du caisson hyperbare.

Donnée : $M(\text{Hb}) = 1{,}6 \cdot 10^4$ g · mol^{-1}

Couple acide/base du dioxyde de carbone dissous : $CO_2, H_2O_{(aq)} / HCO^-_{3(aq)}$

❑ Exercice 1.9. Synthèse d'un ester

On réalise la synthèse de l'éthanoate de butyle en faisant réagir l'acide éthanoïque CH_3COOH sur le butan-1-ol. On donne l'équation de la réaction et la constante d'équilibre associée :

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2CH_2CH_2OH_{(l)} = CH_3COOC_4H_{9(l)} + H_2O_{(l)} \qquad K° = 4$$

Cette transformation se déroule en phase liquide (les liquides étant supposés tous miscibles). On admet que l'activité de chaque liquide est égale à sa fraction molaire dans le mélange.

Dans un ballon, on introduit 58,0 mL d'acide éthanoïque pur, 92,0 mL de butan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On chauffe à reflux le mélange réactionnel. L'avancement de la réaction est suivi de la façon suivante : à intervalles réguliers, on prélève quelques mL du mélange réactionnel, que l'on plonge dans un bain eau-glace, et on dose l'acide restant par une solution aqueuse de soude.

1. Calculer les quantités de matière initiales des deux réactifs.

2. À la date $t = 30$ min, il reste 0,762 mol d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel. Calculer le quotient de réaction à la date $t = 30$ min. Le système est-il à l'équilibre ?

3. Calculer le rendement final de la synthèse.

4. Pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification, on peut envisager :

– de travailler en large excès d'un réactif ;

– d'éliminer l'un des produits au cours de sa formation.

À l'aide de l'expression du quotient de réaction, expliquer en quoi ces choix expérimentaux permettent de déplacer l'équilibre d'estérification.

Données : masses molaires $M_{CH_3COOH} = 60{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{C_4H_9OH} = 74{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

masses volumiques $\rho_{CH_3COOH} = 1{,}05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\rho_{C_4H_9OH} = 0{,}810\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

❑ Exercice 1.10. Synthèse du dihydrogène

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau (procédé appelé *vaporeformage*) est la réaction la plus employée à l'échelle industrielle pour la production de dihydrogène (ce procédé représente 95 % de la production de dihydrogène).

L'équation de la réaction mise en jeu s'écrit :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)}$$

On donne les valeurs de la constante d'équilibre à 1073 K et à 1223 K :

$K°(1073\ \text{K}) = 14$ et $K°(1223\ \text{K}) = 2{,}4 \cdot 10^2$.



Unité de vaporeformage de l'entreprise Air Liquide à Dormagen, Allemagne

On met en œuvre la réaction dans un réacteur maintenu à 1073 K, sous une pression totale constante $P_{tot} = 10$ bar, à partir d'un mélange équimolaire de méthane et de vapeur d'eau.

1. Établir l'expression du quotient réactionnel associé à l'équation de la réaction en fonction de la quantité initiale de méthane notée n_0, de l'avancement ξ, de la pression totale P_{tot} et de $P°$.

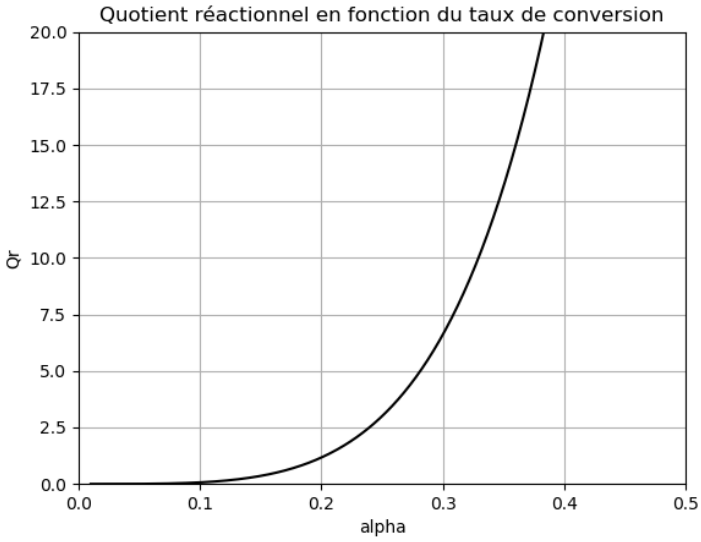
2. Le taux de conversion du méthane est défini par $\alpha = \dfrac{n_{CH_4,\text{transformé}}}{n_{CH_4,\text{initial}}}$. Exprimer le quotient réactionnel de la question précédente en fonction de α, de P_{tot} et de $P°$.

3. On fournit ci-après le script Python permettant de tracer la courbe $Q_r = f(\alpha)$ sur l'intervalle $[0\ ;\ 0{,}5]$, ainsi que le graphe correspondant. Proposer une méthode de détermination graphique de α à l'équilibre, en justifiant le tracé effectué.

```
import matplotlib.pyplot as plt #importation du module matplotlib.pyplot
import numpy as np #importation du module numpy

def Qr(a): #expression du quotient réactionnel
    return(27*a**4/(4*(1-a**2)**2)*100)

alpha=np.linspace(0.01,0.99,1000) #tableau des abscisses
quotient=[Qr(a) for a in alpha]  #tableau des ordonnées
plt.plot(alpha,quotient, 'k-')  #tracé de la courbe
plt.title('Quotient réactionnel en fonction du taux de conversion')
plt.xlabel('alpha')
plt.ylabel('Qr')
plt.grid()
plt.xlim(0,0.5)  #Limites
plt.ylim(0,20)
plt.show()
```



4. Proposer un script Python de quelques lignes, utilisant la fonction `bisect` du module `scipy.optimize`, pour retrouver la valeur de α à l'équilibre.

5. Le taux de conversion du méthane à l'équilibre serait-il plus élevé ou moins élevé à 1223 K ? Justifier soigneusement.

Données

La fonction `bisect` du module `scipy.optimize` permet la résolution d'une équation de la forme $f(x)=0$ par la méthode de la dichotomie. Elle nécessite l'importation du module correspondant. La fonction f doit être définie au préalable et les bornes de l'intervalle de recherche $[a\,;b]$ doivent être précisées.

```
import scipy.optimize as resol
sol = resol.bisect(f,a,b)
```

❑ Exercice 1.11. Étude de l'équilibre de Deacon



Le dichlore est obtenu essentiellement par électrolyse du chlorure de sodium. Cependant, on en obtient aussi (environ 5 % de la production totale) à partir du chlorure d'hydrogène récupéré comme sous-produit des réactions de chloration organique. Cette conversion utilise un procédé industriel proposé par le chimiste britannique Henry DEACON (ci-contre) en 1868.

Elle est modélisée par l'équilibre de DEACON, d'équation :

$$4\ HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

On donne $K°(350\ °C) = 9{,}1 \cdot 10^2$.

Dans l'état initial, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. On note n_0 la quantité de matière de dioxygène dans l'état initial.

Tout au long de la transformation, le système est maintenu à une température de 350 °C et à une pression constante P = 2,0 bar.

1. Le coefficient de dissociation du chlorure d'hydrogène est défini par $\alpha = \dfrac{n_{HCl,transformé}}{n_{HCl,initial}}$.

Exprimer le quotient réactionnel associé à l'équation de réaction en fonction de α, P et $P°$.

2. Déterminer la valeur du coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre $\alpha_{éq}$.

3. En déduire les valeurs des fractions molaires de tous les constituants dans l'état final.

4. On étudie l'influence de différents facteurs sur la valeur de $\alpha_{éq}$. Les conditions expérimentales mises en jeu et les résultats correspondants sont donnés ci-après.

Expérience	θ (°C)	Mélange initial	P (bar)	$\alpha_{éq}$
1	350	mélange stœchiométrique de HCl et de O_2	2	voir question **2**
2	350	mélange stœchiométrique de HCl et d'air	2	0,83
3	350	mélange stœchiométrique de HCl et de O_2	1	0,82
4	350	mélange stœchiométrique de HCl et de O_2 + catalyseur à base de chlorure de cuivre	2	0,85

Les résultats expérimentaux étaient-ils prévisibles ? Justifier soigneusement à partir d'un raisonnement portant sur le quotient de réaction.

■ Pour vous aider à démarrer

Exercice 1.1. Question 3 : faire un tableau d'avancement pour la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.

Exercice 1.2. Question 3.b : les produits sont $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(\ell)}$.

Exercice 1.3. Question 2 : exprimer le pourcentage massique de cuivre en fonction de x.

Exercice 1.6. Question 3 : on peut considérer la transformation comme totale, puis calculer la concentration résiduelle du réactif limitant dans l'état final.

Exercice 1.7. Question 2 : utiliser la relation $P_i = x_i \cdot P_{tot}$ pour exprimer les pressions partielles.

Exercice 1.8. Question 6 : utiliser le critère d'évolution spontanée.

Exercice 1.9. Question 3 : le rendement final se calcule à partir de l'avancement à l'équilibre de la transformation.

Exercice 1.10. Question 3 : utiliser la condition d'équilibre reliant Q_r et $K°$ pour déterminer α à l'équilibre. Question 5 : comparer les valeurs de $K°$ à 1073 K et 1223 K pour discuter de l'influence de la température sur $\alpha_{éq}$.

Exercice 1.11. Question 4 : dans l'expression de Q_r, faire apparaître la ou les grandeur(s) que l'on modifie par rapport à la situation 1, et étudier la façon dont Q_r varie en fonction de ces grandeurs afin de le comparer à $K°$.

■■ Corrigé des vrai/faux

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
vrai	vrai	faux	faux	vrai	faux	vrai	faux	vrai	faux

3. Un système évolue dans le sens direct si $Q_r < K°$.

4. La constante $K°$ est une grandeur thermodynamique caractéristique d'une réaction, qui ne dépend que de la température.

6. L'avancement a la dimension d'une quantité de matière (en moles).

8. Le réactif limitant d'une transformation est celui qui est associé à la plus petite valeur de ξ_{max}, qui dépend de la quantité de matière initiale mais aussi du nombre stœchiométrique du constituant dans l'équation. Il se peut donc que le réactif limitant soit celui dont on a introduit la plus grande quantité de matière initialement.

9. Si la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de synthèse est une fonction décroissante de la température, une augmentation de la température est défavorable à la synthèse (on peut le vérifier en raisonnant sur la comparaison de Q_r et de $K°$).

10. Une modification de la pression peut entraîner un déplacement d'équilibre par modification du *quotient réactionnel* et non de la constante d'équilibre, qui ne dépend que de la température.

❑ Les erreurs classiques

– L'activité d'un solide pur, d'un liquide pur, d'un solvant est égale à 1. Ne pas écrire de « concentration d'un solide » ou de « concentration du solvant » !
– C'est la comparaison de Q_r et de $K°$ qui permet de prévoir le sens d'évolution du système, et non seulement la valeur de $K°$.
– Toutes les transformations ne sont pas totales. En général, au contraire, un état d'équilibre final est atteint : dans ce cas, ξ_f (avancement final effectivement obtenu) est inférieur à ξ_{max} (avancement maximal envisageable d'après les quantités de réactifs introduites).

Corrigé des exercices

Exo minute 1.A

L'équation d'état des gaz parfaits nous permet de calculer la quantité de matière d'air présente dans la pièce : $n_{\text{air}} = \dfrac{PV_{\text{chambre}}}{RT}$. Or, la fraction molaire du dioxygène dans l'air est égale à $x_{O_2} = \dfrac{n_{O_2}}{n_{\text{air}}} = 0,20$. On en déduit : $n_{O_2} = 0,20 \cdot n_{\text{air}} = 0,20\dfrac{PV_{\text{chambre}}}{RT}$.

Application numérique (AN) $n_{O_2} = \dfrac{0,20 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 12}{8,314 \cdot (273,15+20)}$ soit $\boxed{n_{O_2} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ mol}}$.

Exo minute 1.B

Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ associé à l'équation de la réaction s'écrit : $Q_{r,i} = \dfrac{a(NH_3)_i^2}{a(N_2)_i \cdot a(H_2)_i^3} = \dfrac{P_{NH_3,i}^2 \cdot (P°)^2}{P_{N_2,i} \cdot P_{H_2,i}^3}$. La loi de Dalton permet de relier les pressions partielles des constituants gazeux à la pression totale selon $P_{A_i} = x_{A_i} \times P_{\text{tot}}$, d'où :

$Q_{r,i} = \dfrac{x_{NH_3,i}^2}{x_{N_2,i} \cdot x_{H_2,i}^3}\left(\dfrac{P°}{P_{\text{tot}}}\right)^2$. AN $Q_{r,i} = \dfrac{(0,20)^2}{0,50 \cdot (0,30)^3}\left(\dfrac{1,0}{3,0}\right)^2$ soit $\boxed{Q_{r,i} = 0,33}$.

Exo minute 1.C

Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique.

mol	$CaC_2O_{4(s)}$	$= Ca^{2+}_{(aq)}$	$+ C_2O^{2-}_{4(aq)}$
$t = 0$	n_0	0	0
t_f	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f

⇨ *Méthode 1.3*

Dans l'état final de la transformation, $\xi_f = n_f = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol et $n_{CaC_2O_4,f} = 1,0 \cdot 10^{-1} - 2,5 \cdot 10^{-6} \approx 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol : le solide n'a pas été entièrement consommé, donc l'état final est un état d'équilibre, dans lequel tous les réactifs et produits coexistent.

✎ *Ceci doit toujours être vérifié pour un système hétérogène.*

La condition d'équilibre est donnée par la loi de Guldberg et Waage : $Q_{r,éq} = K°$. Donc $K° = \dfrac{a(Ca^{2+})_{éq} \cdot a(C_2O_4^{2-})_{éq}}{a(CaC_2O_4)_{éq}} = \dfrac{[Ca^{2+}]_{éq} \cdot [C_2O_4^{2-}]_{éq}}{(c°)^2}$. AN $\boxed{K° = 2,5 \cdot 10^{-9}}$.

Exo minute 1.D

Étudions tout d'abord l'influence de la pression sur un état d'équilibre du système, à température et pression constante. L'expression du quotient réactionnel associé à l'équation de synthèse de l'éthanol : $Q_r = \dfrac{P_{CH_3CH_2OH} \cdot P^\circ}{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}} = \dfrac{x_{CH_3CH_2OH}}{x_{C_2H_4} \cdot x_{H_2O}} \dfrac{P^\circ}{P}$ nous montre que Q_r est une fonction décroissante de la pression totale.

Considérons le système initialement dans un état d'équilibre, de telle sorte que $Q_r = K^\circ$. Une augmentation de P entraîne une diminution de Q_r. On a donc après augmentation de la pression $Q_r < K^\circ$, et le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction. Une augmentation de pression est donc favorable à la synthèse de l'éthanol.

Étudions à présent l'influence de la température. La constante d'équilibre K° dépend de la température, et on a d'après l'énoncé : $K^\circ(273\ \text{K}) > K^\circ(513\ \text{K})$.

Considérons que le système est initialement à la température $T_1 = 273$ K dans un état d'équilibre tel que $Q_r = K^\circ(T_1)$. Si on augmente la température jusqu'à T_2 sans modifier la pression ni la composition du système, on aura alors $Q_r > K^\circ(T_2) = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$. Le système va alors évoluer dans le sens indirect de l'équation de réaction. Une augmentation de température est donc défavorable à la synthèse de l'éthanol.

> *La température étant aussi un facteur cinétique, on n'a cependant pas intérêt à choisir une température trop faible pour réaliser cette synthèse, car la réaction serait alors trop lente. Industriellement, on choisit une « température de compromis » pour avoir un rendement satisfaisant à une vitesse suffisamment élevée.*

⇨ *Méthode 1.5*

Exercice 1.1

1. La décomposition du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'eau liquide et de dioxygène gazeux. On en déduit l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique : $2\ H_2O_{2(aq)} = 2\ H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

2. On peut classer les grandeurs citées selon leur caractère intensif ou extensif :

Les grandeurs intensives sont :
- la température θ ;
- la pression P ;
- le volume molaire $V_m = \dfrac{V}{n}$, défini comme le rapport de deux grandeurs extensives ;
- la concentration molaire $c = \dfrac{n}{V_{sol}}$, définie comme le rapport de deux grandeurs extensives.

Les grandeurs extensives sont :
- le volume à l'équivalence du titrage $V_{éq}$;
- les quantités de matière n_i ;
- l'avancement de la transformation ξ.

⇨ *Méthode 1.1*

3. D'après la définition fournie par l'énoncé, la décomposition d'un litre d'une eau oxygénée à 10 volumes libère 10 litres de dioxygène.
Établissons un tableau d'avancement pour déterminer la concentration apportée en peroxyde d'hydrogène de la solution.

mol	$2\ H_2O_{2(aq)}$	$= 2\ H_2O_{(l)}$	$+\ O_{2(g)}$
$t = 0$	n	excès	0
t	$n - \xi$	excès	ξ

⇨ *Méthode 1.3*

D'après l'équation d'état des gaz parfaits : $n_{O_2} = \xi = \dfrac{PV_{O_2}}{RT}$. La transformation étant totale, on en déduit la quantité de matière initiale de peroxyde d'hydrogène : $n - \xi_f = 0 \Rightarrow n = \xi_f = \dfrac{PV_{O_2}}{RT}$.

On en déduit la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène : $c = \dfrac{n}{V_{sol}}$ soit $\boxed{c = \dfrac{PV_{O_2}}{RTV_{sol}}}$.

Application numérique (AN) $c = \dfrac{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 273{,}15 \cdot 1}$ soit $\boxed{c = 0{,}45\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

Exercice 1.2

1. La transformation chimique mise en jeu dans la PAC décrite fait intervenir le comburant $O_{2(g)}$ et le combustible $H_{2(g)}$ et conduit à la formation d'eau liquide.
On en déduit l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique :

$$O_{2(g)} + 2\ H_{2(g)} = 2\ H_2O_{(l)}$$

2. La transformation chimique mise en jeu dans la DMFC fait intervenir le comburant $O_{2(g)}$ et le combustible $CH_3OH_{(l)}$ et conduit à la formation de $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$.
On en déduit l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique :

$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

✎ *Pour ajuster l'équation de la réaction, on ajuste successivement les nombres stœchiométriques relatifs à C, H puis O.*

3. a) L'équation de la réaction s'écrit : $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\ H_{2(g)}$

b) Par analogie avec la question **2**, on considère que la combustion du méthane gazeux dans le dioxygène conduit à la formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide. L'équation de la réaction s'écrit : $CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$

Corrigé

Exercice 1.3

1. On utilise la droite d'étalonnage $A = f([Cu^{2+}])$ pour déterminer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution obtenue. L'équation de la droite est : $A = 15,671 \cdot [Cu^{2+}]$, d'où $[Cu^{2+}] = \dfrac{A}{15,671}$. AN $[Cu^{2+}] = 3,10 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ L^{-1}.

Le pourcentage massique de cuivre dans le laiton s'exprime selon : $p_{Cu} = \dfrac{m_{Cu}}{m_{Zn_xCu_y}} = \dfrac{n_{Cu} M_{Cu}}{m_{Zn_xCu_y}}$.

Or l'acide nitrique étant en excès dans la transformation chimique d'oxydation du laiton, la totalité du cuivre présent dans l'alliage a été transformée en ions Cu^{2+}. Donc $n_{Cu} = n_{Cu^{2+},\text{formés}}$ et $p_{Cu} = \dfrac{[Cu^{2+}] \cdot V \cdot M_{Cu}}{m_{Zn_xCu_y}}$. AN (application numérique) $p_{Cu} = \dfrac{3,10 \cdot 10^{-2} \cdot 0,500 \cdot 63,546}{1,5484}$ soit $\boxed{63,6\ \%\ \text{en masse}}$.

2. On peut aussi exprimer le pourcentage massique de cuivre dans le laiton en fonction de x : $p_{Cu} = \dfrac{m_{Cu}}{m_{Zn_xCu_y}} = \dfrac{yM_{Cu}}{xM_{Zn} + yM_{Cu}} = \dfrac{(1-x)M_{Cu}}{xM_{Zn} + (1-x)M_{Cu}}$, d'où $x = \dfrac{M_{Cu} - p_{Cu} M_{Cu}}{p_{Cu}(M_{Zn} - M_{Cu}) + M_{Cu}}$.

AN $\boxed{x = 0,357}$ et $\boxed{y = 0,643}$: l'alliage étudié a pour formule $\boxed{Zn_{0,357}\,Cu_{0,643}}$.

3. Calculons la quantité de matière initiale d'acide nitrique :

$n_{HNO_3} = \dfrac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \dfrac{p_{HNO_3} m_{solution}}{M_{HNO_3}} = \dfrac{p_{HNO_3} \rho_{solution} V_0}{M_{HNO_3}}$. AN $n_{HNO_3} = 7,22 \cdot 10^{-2}$ mol.

L'acide nitrique est un acide fort, totalement dissocié en solution aqueuse. La solution contient donc initialement : $n_{H_3O^+} = 7,22 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{NO_3^-} = 7,22 \cdot 10^{-2}$ mol.

La quantité de matière initiale de laiton vaut : $n_{Zn_xCu_y} = \dfrac{m_{Zn_xCu_y}}{M_{Zn_xCu_y}}$. AN $n_{Zn_xCu_y} = 2,41 \cdot 10^{-2}$ mol.

Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique.

mol	$3\,Zn_xCu_{y(s)}$	$+\,2\,NO_{3(aq)}^-$	$+\,8H_3O_{(aq)}^+ =$	$3x\,Zn_{(aq)}^{2+}$	$+3y\,Cu_{(aq)}^{2+}$	$+2\,NO_{(g)}$	$+12H_2O_{(l)}$
$t = 0$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	excès
t_f	$2,41 \cdot 10^{-2} - 3\xi$	$7,22 \cdot 10^{-2} - 2\xi$	$7,22 \cdot 10^{-2} - 8\xi$	$3x\xi$	$3y\xi$	2ξ	excès

La transformation est totale. Identifions le réactif limitant.

Si le laiton est le réactif limitant, $\xi_{max,1} = 8,03 \cdot 10^{-3}$ mol.

Si NO_3^- est le réactif limitant, $\xi_{max,2} = 3,61 \cdot 10^{-2}$ mol.

Si H_3O^+ est le réactif limitant, $\xi_{max,3} = 9,03 \cdot 10^{-3}$ mol.

$\xi_{max,1} < \xi_{max,3} < \xi_{max,2}$ donc le laiton est le réactif limitant, l'acide nitrique a bien été introduit en excès.

⇨ *Méthodes 1.3 et 1.4*

Exercice 1.4

1. a) Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations. On note x l'avancement volumique de la transformation.

$mol \cdot L^{-1}$	$HSO_{4(aq)}^-$	$+ H_2O$	$= SO_{4(aq)}^{2-}$	$+ H_3O_{(aq)}^+$
$t = 0$	c	excès	0	0
t_f	$c - x_f$	excès	x_f	x_f

Dans l'état final d'équilibre : $K^\circ = \dfrac{[SO_4^{2-}]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[HSO_4^-]_{éq} \cdot c^\circ} = \dfrac{x_f^2}{(c - x_f) \cdot c^\circ}$. La résolution de cette équation à l'aide du solveur de la calculatrice, avec $K^\circ(25\ °C) = 10^{-2}$ et $c = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot L^{-1}$, conduit à : $x_f = 9,16 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot L^{-1}$. D'autre part, $x_{max} = c = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot L^{-1}$.

Alors $\tau_f = \dfrac{x_f}{x_{max}}$. AN $\boxed{\tau_f = 0,916}$. $\tau_f < 1$ donc la transformation chimique n'est pas totale, elle est limitée.

⇨ *Méthodes 1.3 et 1.4*

b) La résolution de l'équation $K^\circ = \dfrac{x_f^2}{(c - x_f) \cdot c^\circ}$ avec $c = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot L^{-1}$ conduit à : $x_f = 9,90 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot L^{-1}$, donc à $\boxed{\tau_f = 0,990}$. Dans ce cas, on peut considérer la transformation chimique comme totale. On constate que pour une même valeur de la constante d'équilibre, la concentration initiale en ions hydrogénosulfate a une influence sur l'avancement final de la transformation.

> ✎ *Plus généralement, pour une même valeur de K°, la dissociation d'un acide dans l'eau est d'autant plus importante que la concentration initiale en acide est faible : ceci constitue la loi de dilution d'Ostwald.*

2. a) Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations.

$mol \cdot L^{-1}$	$HCOOH_{(aq)}$	$+ HSO_{3(aq)}^-$	$= HCOO_{(aq)}^-$	$+ H_2SO_{3(aq)}$
$t = 0$	c	c	0	0
t_f	$c - x_f$	$c - x_f$	x_f	x_f

Dans l'état final d'équilibre : $K^\circ = \dfrac{[HCOO^-]_{éq}[H_2SO_3]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}[HSO_3^-]_{éq}} = \dfrac{x_f^2}{(c-x_f)^2}$. La résolution de cette équation à l'aide du solveur de la calculatrice, avec $K^\circ(25\ °C) = 10^2$ et $c = 1{,}00 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$ conduit à : $x_f = 9{,}09 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. D'autre part, $x_{max} = c = 1{,}00 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$. Finalement : $\boxed{\tau_f = 0{,}909}$. $\tau_f < 1$ donc la transformation chimique est <u>limitée</u>.

b) On résout à présent l'équation : $K^\circ = \dfrac{x_f^2}{(c-x_f)(10c-x_f)}$. On trouve $x_f = 9{,}99 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ et $\boxed{\tau_f = 0{,}999}$. La transformation chimique est <u>totale</u>.

On voit ici qu'un excès de l'un des réactifs favorise la transformation chimique.

3. Les résultats précédents mettent en évidence <u>l'influence non négligeable de la composition initiale du système sur l'avancement final</u> d'une transformation chimique. Ainsi, la valeur de la constante d'équilibre K° associée à une équation de réaction n'est pas un critère suffisant pour prévoir le caractère total ou limité d'une transformation chimique.

Exercice 1.5

1. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique. On note respectivement n_0, n_1 et n_2 les quantités de matière initiales d'ions $Ca^{2+}_{(aq)}$, d'ions $HPO^{2-}_{4(aq)}$ et d'ammoniac NH_3.

mol	$5\,Ca^{2+}_{(aq)}$	$+\,3\,HPO^{2-}_{4(aq)}$	$+\,4\,NH_{3(aq)}$	$+\,H_2O_{(l)}$	$= Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}$	$+\,4\,NH^+_{4(aq)}$
$t = 0$	n_0	n_1	n_2	excès	0	$2n_1$
t_f	$n_0 - 5\xi$	$n_1 - 3\xi$	$n_2 - 4\xi$	excès	ξ	$2n_1 + 4\xi$

⇨ *Méthode 1.3*

On souhaite préparer une quantité d'hydroxyapatite égale à 0,010 mol, soit : $\xi_f = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol$.
La transformation chimique étant totale, il faut introduire au minimum :
$n_0 = 5\xi_f = 5{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol$ d'ions $Ca^{2+}_{(aq)}$ et $n_1 = 3\xi_f = 3{,}0 \cdot 10^{-2}\ mol$ d'ions $HPO^{2-}_{4(aq)}$.
Les masses de solides nécessaires sont : $m_{Ca(NO_3)_2} = n_{Ca^{2+}} \cdot M_{Ca(NO_3)_2}$ et
$m_{(NH_4)_2HPO_4} = n_{HPO_4^{2-}} \cdot M_{(NH_4)_2HPO_4}$. AN $\boxed{m_{Ca(NO_3)_2} = 8{,}2\ g}$ et $\boxed{m_{(NH_4)_2HPO_4} = 4{,}0\ g}$.

2. $Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} = 5\,Ca^{2+}_{(aq)} + 3\,PO^{3-}_{4(aq)} + HO^-_{(aq)}$

3. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations. Un excès de solide est initialement introduit dans de l'eau. On note x l'avancement volumique de la transformation.

$mol \cdot L^{-1}$	$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}$	$+\,3\,H_2O_{(l)}$	$= 5\,Ca^{2+}_{(aq)}$	$+\,3\,HPO^{2-}_{4(aq)}$	$+\,4\,HO^-_{(aq)}$
$t = 0$	excès	excès	0	0	0
t_f	excès	excès	$5x_f$	$3x_f$	$4x_f$

Dans l'état final d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[Ca^{2+}]_{éq}^5 [HPO_4^{2-}]_{éq}^3 [HO^-]_{éq}^4}{(c^\circ)^{12}} = \frac{(5x_f)^5 (3x_f)^3 (4x_f)^4}{(c^\circ)^{12}} = 2{,}16 \cdot 10^7 \frac{x_f^{12}}{(c^\circ)^{12}}$$

d'où $x_f = c^\circ \left(\frac{K^\circ}{2{,}16 \cdot 10^7} \right)^{1/12}$. La solubilité est donc : $s = [Ca^{2+}]_{éq} = 5x_f = 5c^\circ \left(\frac{K^\circ}{2{,}16 \cdot 10^7} \right)^{1/12}$.

AN $\boxed{s = 7{,}29 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

On peut ici donner trois chiffres significatifs.

⇨ *Méthodes 1.3 et 1.4*

Exercice 1.6

1. La transformation chimique étudiée est une transformation d'oxydo-réduction, qui peut être modélisée par l'équation de réaction : $\boxed{2\ Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} = 2\ Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}}$

2. Dans l'état initial du système, $Q_{r,i} = \frac{a(Ag)_i^2 \cdot a(Cu^{2+})_i}{a(Ag^+)_i^2 \cdot a(Cu)_i} = \frac{[Cu^{2+}]_i \cdot c^\circ}{[Ag^+]_i^2}$.

Calculons les concentrations initiales des ions Ag^+ et Cu^{2+} dans la solution :

$[Cu^{2+}]_i = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$ et $[Ag^+]_i = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2}$, soit $[Cu^{2+}]_i = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[Ag^+]_i = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}. On en déduit : $Q_{r,i} = 10 < K^\circ$. D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction.

On observe donc un dépôt d'argent métallique à la surface du cuivre, et la couleur bleue de la solution, caractéristique des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$, se renforce du fait de l'augmentation de la concentration de ces ions.

⇨ *Méthode 1.2*

3. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique.

mol	$2\ Ag^+_{(aq)}$	$+\ Cu_{(s)}$	$= 2\ Ag_{(s)}$	$+\ Cu^{2+}_{(aq)}$
$t = 0$	n_1	n_{Cu}	n_{Ag}	n_2
t_f	$n_1 - 2\xi_f$	$n_{Cu} - \xi_f$	$n_{Ag} + 2\xi_f$	$n_2 + \xi_f$

Les quantités de matière présentes dans l'état initial valent : $n_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol ; $n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol ; $n_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol.

Pour l'équation étudiée, $K^\circ = 2{,}2 \cdot 10^{15} > 10^4$. Considérons la transformation comme totale.

Ag^+ est le réactif limitant et $\xi_{max} = \frac{n_1}{2} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol. On en déduit : $\boxed{n_{Cu,f} = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$; $\boxed{n_{Ag,f} = 6{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$ et $\boxed{n_{Cu^{2+},f} = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$, soit $[Cu^{2+}]_f = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

La concentration résiduelle en ions argent peut être calculée à partir de l'expression de la constante d'équilibre :

Corrigé

$K^\circ = \dfrac{[Cu^{2+}]_f \cdot c^\circ}{[Ag^+]_f^2} \Leftrightarrow [Ag^+]_f = \sqrt{\dfrac{[Cu^{2+}]_f \cdot c^\circ}{K^\circ}}$. AN $[Ag^+]_f = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$ mol · L^{-1} .

Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale en ions argent dans la solution. Il était donc cohérent de considérer la transformation comme totale.

La quantité de matière d'ions argent dans l'état final vaut : $\boxed{n_{Ag^+,f} = 1{,}9 \cdot 10^{-10} \text{ mol}}$.

⇨ *Méthodes 1.3 et 1.4*

Exercice 1.7

1. Par définition : $\boxed{K^\circ = \dfrac{a(Fe_2Cl_6)_{éq}}{a(FeCl_3)_{éq}^2} = \dfrac{P_{Fe_2Cl_6,éq} \cdot P^\circ}{P_{FeCl_3,éq}^2}}$.

2. Le quotient de réaction Q_r à un instant quelconque de la transformation vaut :

$$Q_r = \frac{P_{Fe_2Cl_6} \cdot P^\circ}{P_{FeCl_3}^2} = \frac{x_{Fe_2Cl_6} \cdot P_{tot} \cdot P^\circ}{\left(x_{FeCl_3} \cdot P_{tot}\right)^2} = \frac{\dfrac{n_{Fe_2Cl_6}}{n_{tot}}}{\left(\dfrac{n_{FeCl_3}}{n_{tot}}\right)^2} \frac{P^\circ}{P_{tot}} \text{ . AN } \boxed{Q_r = \frac{n_{Fe_2Cl_6} \cdot n_{tot}}{n_{FeCl_3}^2} \frac{P^\circ}{P_{tot}}}.$$

À l'instant initial : $n_{Fe_2Cl_6,i} = n_{FeCl_3,i} = n_1$, $n_{tot,i} = 2n_1$ et $P_{tot} = 2$ bar . AN $\boxed{Q_{r,i} = 1}$.

3. $Q_{r,i} \neq K_1^\circ(T_2)$ donc initialement le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. De plus, comme $Q_{r,i} < K_1^\circ(T_2) = 20{,}8$, le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation de réaction.

⇨ *Méthode 1.2*

Exercice 1.8

1. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique en concentrations.

mol · L^{-1}	$Hb_{(aq)}$	$+ O_{2(aq)}$	$= HbO_{2(aq)}$
$t = 0$	c	$[O_2]_i$	0
t_f	$c - x_f$	$[O_2]_i - x_f$	x_f

La concentration molaire initiale des sous-unités d'hémoglobine dans le sang est égale à :

$c = \dfrac{m}{M(Hb) \cdot V}$, soit $c = 9{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} . Dans l'état final d'équilibre, on a :

$K_1 = \dfrac{[HbO_2]_f \cdot c^\circ}{[Hb]_f \cdot [O_2]_f} = \dfrac{x_f \cdot c^\circ}{(c - x_f)([O_2]_i - x_f)}$. La résolution de cette équation à l'aide du solveur de la calculatrice donne : $x_f = 9{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}, soit une concentration finale en sous-unités d'oxyhémoglobine égale à $\boxed{[HbO_2]_f = 9{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ dans le sang.

⇨ *Méthodes 1.3 et 1.4*

2. Calculons le quotient de réaction associé à l'équation **(1)** après la chute de la concentration en dioxygène dans le sang. $Q_r = \dfrac{[HbO_2] \cdot c^\circ}{[Hb] \cdot [O_2]} = \dfrac{9{,}1 \cdot 10^{-3}}{2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-5}}$, soit $Q_r = 9{,}0 \cdot 10^5 > K_1$.

D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction, c'est-à-dire dans le sens de la libération de dioxygène par l'oxyhémoglobine.

⇨ *Méthode 1.2*

✎ *Le calcul de Q_r n'était pas indispensable. Comme seule la concentration en dioxygène dissous a diminué, à partir d'un état d'équilibre, il est évident que $Q_r > K_1$ après cette diminution d'après l'expression de Q_r.*

3. a) Il s'agit d'une transformation acido-basique, modélisée par la réaction d'équation :

$$CO_2,H_2O_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HCO_{3(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+ \qquad \textbf{(2)}$$

b) La dissolution du dioxyde de carbone dans le sang libère des ions oxonium $H_3O_{(aq)}^+$ d'après l'équation précédente. Donc $[H_3O^+]$ augmente dans le sang, et $pH = -\log[H_3O^+]$ diminue.

c) Les ions H_3O^+ libérés par la réaction d'équation **(2)** peuvent réagir sur l'oxyhémoglobine HbO_2 selon l'équation **(3)**. La transformation modélisée par la réaction d'équation **(3)** est ainsi favorisée : les ions H_3O^+ permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire. Comme les ions H_3O^+ sont consommés par cette transformation, la diminution du pH sanguin liée à la dissolution de CO_2 est limitée.

4. La constante d'équilibre associée à l'équation **(4)** a pour expression :

$K_4 = \dfrac{[HbCO]_{éq} \cdot c^\circ}{[Hb]_{éq}[CO]_{éq}} \Leftrightarrow \dfrac{[HbCO]_{éq}}{[Hb]_{éq}} = K_4 \dfrac{[CO]_{éq}}{c^\circ}$. AN $\boxed{\dfrac{[HbCO]_{éq}}{[Hb]_{éq}} = 1{,}5 \cdot 10^4}$.

Cette valeur est comprise entre $1{,}1 \cdot 10^4$ et $2{,}6 \cdot 10^4$, la personne ayant respiré l'air pollué doit ressentir des maux de tête.

5. $K_5 = \dfrac{[HbCO]_{éq} \cdot [O_2]_{éq}}{[HbO_2]_{éq}[CO]_{éq}}$. Comme $K_1 = \dfrac{[HbO_2]_{éq} \cdot c^\circ}{[Hb]_{éq} \cdot [O_2]_{éq}}$ et $K_4 = \dfrac{[HbCO]_{éq} \cdot c^\circ}{[Hb]_{éq}[CO]_{éq}}$, on en déduit $\boxed{K_5 = \dfrac{K_4}{K_1}}$. AN $\boxed{K_5 = 2{,}5 \cdot 10^2}$.

6. Considérons l'équilibre **(5)** établi pour la personne empoisonnée au monoxyde de carbone. Le caisson hyperbare a pour effet d'augmenter la concentration de dioxygène dissous dans le sang. Dans ces conditions, le quotient de réaction $Q_{r,5}$ augmente et devient supérieur à K_5. D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue donc dans le sens indirect de l'équation **(5)**, ce qui permet la libération du monoxyde de carbone par l'hémoglobine au profit du transport de dioxygène dans le sang.

⇨ *Méthode 1.2*

Corrigé

Exercice 1.9

1. Les quantités de matière des réactifs valent, dans l'état initial :

$n_{CH_3COOH,i} = \dfrac{\rho_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}}$ et $n_{C_4H_{10}O,i} = \dfrac{\rho_{C_4H_{10}O} \cdot V_{C_4H_{10}O}}{M_{C_4H_{10}O}}$.

AN $\boxed{n_{CH_3COOH,i} = 1,01 \text{ mol}}$; $\boxed{n_{C_4H_{10}O,i} = 1,01 \text{ mol}}$.

Les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

2. Le quotient de réaction associé à l'équation d'estérification a pour expression : $Q_r = \dfrac{x_{ester} \cdot x_{eau}}{x_{CH_3COOH} \cdot x_{C_4H_{10}O}}$ avec pour chaque constituant liquide $x_i = \dfrac{n_i}{n_{tot,liquide}}$ où $n_{tot,liquide}$ est la quantité de matière totale en phase liquide. Ainsi, $Q_r = \dfrac{n_{ester} \cdot n_{eau}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_4H_{10}O}}$. À la date t = 30 min, les quantités de matière des différentes espèces chimiques sont : $n_{CH_3COOH} = 0,762$ mol ; $n_{C_4H_{10}O} = 0,762$ mol ; $n_{ester} = n_{eau} = 0,248$ mol.

AN $\boxed{Q_r = 0,11}$. Comme $Q_r \neq K° = 4$, le système n'a pas encore atteint un état d'équilibre après 30 min de transformation.

3. Si on laisse la transformation se poursuivre jusqu'à ce que le système atteigne l'état d'équilibre, on a dans l'état final :

$K° = \dfrac{n_{ester,f} \cdot n_{eau,f}}{n_{CH_3COOH,f} \cdot n_{C_4H_{10}O,f}} = \dfrac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2} \Leftrightarrow \xi_f = \dfrac{n_0 \cdot \sqrt{K°}}{1 + \sqrt{K°}}$. AN $\xi_f = 0,673$ mol.

Si la réaction était totale, on aurait : $\xi_{max} = n_0 = 1,01$ mol. Le rendement final est donc égal à : $\boxed{r = \dfrac{\xi_f}{\xi_{max}} = 0,667}$.

⇨ *Méthode 1.4*

4. Supposons que le système est initialement à l'équilibre. D'après l'expression du quotient de réaction $Q_r = \dfrac{n_{ester} \cdot n_{eau}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_4H_{10}O}}$, un ajout de l'un des réactifs entraîne une diminution de Q_r, qui devient alors inférieur à la constante d'équilibre $K°$. Le système évolue alors dans le sens direct de l'équation de réaction : l'estérification est favorisée, le rendement de la synthèse sera plus élevé. L'élimination de l'un des produits au cours de la transformation entraîne de la même façon une diminution de Q_r et a aussi pour conséquence une augmentation du rendement.

⇨ *Méthode 1.5*

Exercice 1.10

1. Le quotient réactionnel Q_r à un instant quelconque de la transformation vaut :

$$Q_r = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} \cdot (P^\circ)^2} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3 \cdot P_{tot}^2}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O} \cdot (P^\circ)^2} = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O} \cdot n_{tot,gaz}^2} \left(\frac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2 .$$

Établissons un tableau d'avancement de la transformation pour exprimer les quantités de matière des différents constituants en fonction de l'avancement, à la date t considérée.

mol	$CH_{4(g)}$	$+H_2O_{(g)}$	$=CO_{(g)}$	$+3H_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
$t = 0$	n_0	n_0	0	0	$2n_0$
t	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ	3ξ	$2(n_0 + \xi)$

⇨ *Méthode 1.3*

On peut alors exprimer : $Q_r = \dfrac{27\xi^4}{4(n_0 - \xi)^2 (n_0 + \xi)^2} \left(\dfrac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2$ soit $\boxed{Q_r = \dfrac{27\xi^4}{4(n_0^2 - \xi^2)^2} \left(\dfrac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2}$.

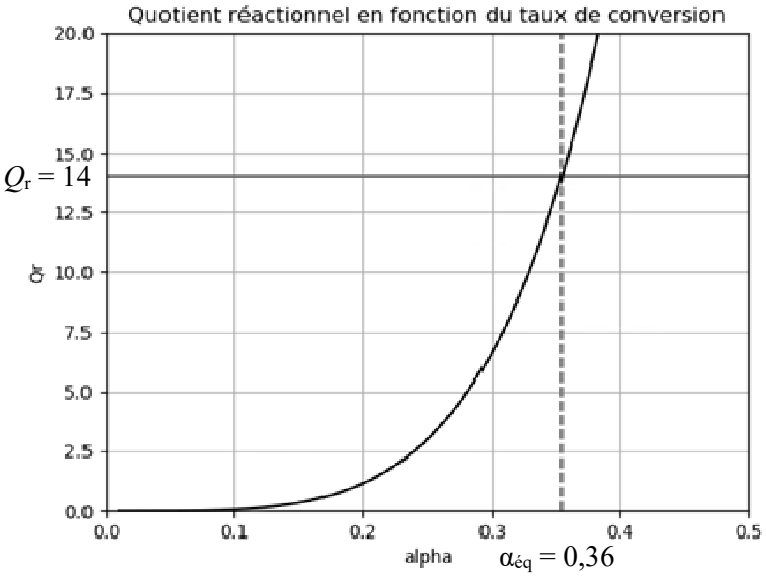
2. D'après le tableau d'avancement et la définition du taux de conversion, $\alpha = \dfrac{\xi}{n_0} \Leftrightarrow \xi = \alpha n_0$.

En injectant cette expression de l'avancement dans Q_r, on obtient : $\boxed{Q_r = \dfrac{27\alpha^4}{4(1 - \alpha^2)^2} \left(\dfrac{P_{tot}}{P^\circ}\right)^2}$.

3. La condition d'équilibre s'écrit : $Q_{r,éq} = K^\circ$, avec $K^\circ(1073\ \text{K}) = 14$.

La valeur de α à l'équilibre est donc l'abscisse du point d'intersection entre la courbe représentative de $Q_r = f(\alpha)$ et la droite horizontale d'équation : $Q_r = 14$ (voir le tracé ci-après).

On trouve : $\boxed{\alpha_{éq} = 0{,}36}$.



Corrigé

4. On cherche la valeur de $\alpha_{éq}$ telle que $Q_r(\alpha_{éq}) = K°$. On cherche donc à résoudre l'équation $f(x) = 0$ en définissant : $f : x \mapsto Q_r(x) - 14$. Dans le script Python, il faut donc définir la fonction *f* puis appeler la fonction `bisect` du module `scipy.optimize`.

```
import scipy.optimize as resol #importation du module

def Qr(a): #expression du quotient réactionnel
    return(27*a**4/(4*(1-a**2)**2)*100)

def f(x):  #définition de la fonction f
    return(Qr(x)-14)

#on recherche la racine dans l'intervalle [0.0001;0.9999]
a_eq = resol.bisect(f,0.0001,0.9999)
print(a_eq)
```

Après exécution du programme, on obtient $\alpha_{éq} = 0{,}35480516$, en accord avec la valeur obtenue par lecture graphique.

5. On a d'après l'énoncé : $K°(1073\text{ K}) = 14$ et $K°(1223\text{ K}) = 2{,}4 \cdot 10^2$. La constante d'équilibre est donc plus élevée à 1223 K.
Considérons que le système est initialement à la température $T_1 = 1073\text{ K}$ dans un état d'équilibre tel que $Q_r = K°(T_1)$. Si on augmente la température jusqu'à T_2 sans modifier la pression ni la composition du système, on aura alors $Q_r < K°(T_2) = 2{,}4 \cdot 10^2$. Le système va alors évoluer dans le sens direct de l'équation de réaction. Le taux de conversion du méthane dans l'état final à la température T_2 sera donc supérieur à 0,36. On en conclut que, d'un point de vue thermodynamique, il est nécessaire de travailler à une température élevée pour optimiser la synthèse du dihydrogène par la réaction de vaporeformage.

⇨ *Méthode 1.5*

Exercice 1.11

1. Le quotient réactionnel Q_r à un instant quelconque de la transformation vaut :

$$Q_r = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2 \cdot P°}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{x_{Cl_2}^2 \cdot x_{H_2O}^2 \cdot P°}{x_{HCl}^4 \cdot x_{O_2} \cdot P} = \frac{n_{Cl_2}^2 \cdot n_{H_2O}^2 \cdot n_{tot,gaz}}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2}} \left(\frac{P°}{P}\right).$$

Établissons un tableau d'avancement de la transformation pour exprimer les quantités de matière des différents constituants à la date *t* considérée en fonction de l'avancement, puis du coefficient de dissociation de HCl.

mol	$4\,HCl_{(g)}$	$+O_{2(g)}$	$= 2\,Cl_{2(g)}$	$+2\,H_2O_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
$t = 0$	$4n_0$	n_0	0	0	$5n_0$
t	$4(n_0 - \xi)$ $= 4n_0(1-\alpha)$	$n_0 - \xi$ $= n_0(1-\alpha)$	2ξ $= 2n_0\alpha$	2ξ $= 2n_0\alpha$	$5n_0 - \xi$ $= n_0(5-\alpha)$

⇨ *Méthode 1.3*

Pour compléter la dernière ligne du tableau, on a utilisé la définition du coefficient de dissociation, avec $\alpha = \dfrac{4\xi}{4n_0} = \dfrac{\xi}{n_0} \Leftrightarrow \xi = \alpha n_0$.

On peut alors exprimer Q_r en fonction de α : $Q_r = \dfrac{2^4 \cdot \alpha^4 \cdot (5-\alpha)}{4^4 \cdot (1-\alpha)^5}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right) = \dfrac{\alpha^4 \cdot (5-\alpha)}{16 \cdot (1-\alpha)^5}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)$.

2. La condition d'équilibre s'écrit : $Q_{r,éq} = K^\circ$, avec $K^\circ(350\ °C) = 9{,}1 \cdot 10^2$.

La résolution de cette équation (avec P = 2,0 bar) peut se faire à l'aide d'une calculatrice ou du logiciel Python (voir exercice précédent), et conduit à la valeur du coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre $\boxed{\alpha_{éq} = 0{,}85}$ (afin que l'algorithme employé par la fonction `fsolve` converge, on choisira une valeur initiale supérieure à 0,7).

3. On calcule les valeurs des fractions molaires de tous les constituants dans l'état final, à l'aide du tableau d'avancement et de la valeur de $\alpha_{éq}$:

$x_{Cl_2,éq} = x_{H_2O,éq} = \dfrac{2\alpha_{éq}}{5-\alpha_{éq}}$; $x_{O_2,éq} = \dfrac{1-\alpha_{éq}}{5-\alpha_{éq}}$; $x_{HCl,éq} = 4x_{O_2,éq} = \dfrac{4(1-\alpha_{éq})}{5-\alpha_{éq}}$.

AN $\boxed{x_{Cl_2,éq} = x_{H_2O,éq} = 0{,}41}$; $\boxed{x_{O_2,éq} = 0{,}036}$; $\boxed{x_{HCl,éq} = 0{,}14}$.

4. Comparons les expériences **1** et **2** : dans le cas **2** on a introduit de l'air à la place du dioxygène, sans modifier la température ni la pression totale. Du diazote est donc présent dans le système. Il s'agit d'un constituant inactif (inerte chimiquement vis-à-vis des autres constituants du système) mais qui contribue à la quantité de matière totale de gaz. Considérons le système initialement à l'équilibre dans les conditions du cas **1**. D'après l'expression du quotient réactionnel $Q_r = \dfrac{n_{Cl_2}^2 \cdot n_{H_2O}^2 \cdot n_{tot,gaz}}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2}}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)$, une augmentation de $n_{tot,gaz}$ entraîne une augmentation de Q_r. On a donc après ajout de diazote $Q_r > K^\circ$, et le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction. Il est donc cohérent que $\alpha_{éq2} < \alpha_{éq1}$. L'introduction d'air est défavorable à la réaction.

Comparons les expériences **1** et **3** : dans le cas **3** la pression totale est plus faible que dans le cas 1. Considérons le système initialement à l'équilibre dans les conditions du cas **1**. D'après l'expression du quotient réactionnel $Q_r = \dfrac{n_{Cl_2}^2 \cdot n_{H_2O}^2 \cdot n_{tot,gaz}}{n_{HCl}^4 \cdot n_{O_2}}\left(\dfrac{P^\circ}{P}\right)$, une diminution de P entraîne une augmentation de Q_r. On a donc après diminution de la pression $Q_r > K^\circ$, et le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction. Il est donc cohérent que $\alpha_{éq3} < \alpha_{éq1}$ (par contre, le fait que $\alpha_{éq3} = \alpha_{éq2}$ ne pouvait pas être prévu, car plusieurs paramètres d'influence entrent en jeu). Une diminution de pression est défavorable à la réaction.

⇨ *Méthode 1.5*

Comparons les expériences **1** et **4** : dans le cas **4** on a ajouté un catalyseur à base de chlorure de cuivre, sans modifier les autres conditions expérimentales. Un catalyseur intervient uniquement sur la vitesse d'une réaction, sans en modifier les caractéristiques thermodynamiques. Le coefficient de dissociation a donc la même valeur que dans le cas **1**.

Chapitre 2

Cinétique chimique macroscopique

UN SCIENTIFIQUE



Homme de culture, le chimiste suédois **Svante Arrhenius** (1859-1927) s'est intéressé à tous les domaines de la science comme la géologie, l'astronomie ou la météorologie. Il obtient son doctorat à l'université d'Uppsala, ville où il enseigne avant de terminer sa carrière à Stockholm. En 1883, Svante Arrhenius se fait connaître au monde scientifique en contredisant l'hypothèse de Faraday selon laquelle les électrolytes ne se dissocient qu'au passage d'un courant électrique.

Un peu d'histoire

Le phénomène d'absorbance joue un rôle important dans l'étude de la cinétique des transformations chimiques. Le savant français Pierre Bouguer en fait une première étude publiée en 1729 dans son *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. Ce thème est repris par le mathématicien Johann-Heinrich Lambert en 1760 puis par August Beer qui définit en 1852 le coefficient d'absorption.

Le génial chimiste hollandais Jacobus van 't Hoff est le véritable fondateur de la cinétique chimique. Il en énonce les principes en 1884 dans son traité *Études de dynamique chimique*. Il introduit le concept de vitesse de réaction et établit des relations sur ce thème.

Dans un article paru en 1884, Henry Le Chatelier énonce un principe plus général. Très intéressé par les travaux de Van 't Hoff, Svante Arrhenius établit en 1889 une loi empirique qui donne la vitesse de réaction en fonction de la température.

Objectifs

Ce qu'il faut connaître

- La définition des vitesses de consommation, de formation, de réaction
- La loi d'Arrhenius
- La définition du temps de demi-vie d'un réactif, du temps de demi-réaction
- La notion d'ordre d'une réaction
- L'influence des facteurs cinétiques concentration et température en stratégie de synthèse ou d'analyse

Ce qu'il faut savoir faire

- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction admet un ordre
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique
- Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou diminuer une vitesse de réaction
- Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle, à l'aide des temps de demi-réaction, ou par la méthode intégrale
- Se ramener à une loi de vitesse d'ordre 0, 1 ou 2 par rapport à un unique réactif par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques

■■ Résumé de cours

■ Vitesses dans une réaction

On restreint l'étude au cas d'un réacteur fermé parfaitement agité, de composition uniforme.

❑ Vitesse de consommation, de formation

La **vitesse (volumique) de consommation**, ou **vitesse (volumique) de disparition**, d'un réactif A_i est définie par : $\boxed{v_{\mathrm{d},\mathrm{A}_i} = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}_i]}{\mathrm{d}t}}$.

La **vitesse (volumique) de formation** d'un produit A_i est définie par : $\boxed{v_{\mathrm{f},\mathrm{A}_i} = \dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}_i]}{\mathrm{d}t}}$.

❑ Vitesse volumique de la réaction

Considérons une transformation chimique modélisée par une réaction unique d'équation $\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0$ (ν_i étant le nombre stœchiométrique algébrique du constituant A_i). Si aucun intermédiaire réactionnel ne s'accumule dans le milieu, les quantités de produits formés et celles des réactifs consommés peuvent être liées par l'avancement.

La **vitesse (volumique) de la réaction** est alors définie par : $\boxed{v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}}$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$) où ξ est l'avancement de la transformation et V le volume du système.

On a alors pour chaque constituant A_i : $v = \dfrac{1}{\nu_i}\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}_i}}{\mathrm{d}t}$. Si le système est isochore (de volume V constant), cette relation devient : $\boxed{v = \dfrac{1}{\nu_i}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}_i]}{\mathrm{d}t}}$.

⇨ Méthode 2.1. Détermination graphique de la vitesse de réaction
⇨ Méthode 2.2. Détermination numérique de la vitesse de réaction

■ Facteurs cinétiques

❑ Concentrations

De façon générale, la vitesse de la réaction augmente avec la concentration des réactifs.

– Si la réaction admet un **ordre**, la vitesse de réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k \times \prod_{i,\text{réactifs}} [\mathrm{A}_i]^{\alpha_i} .$$

α_i est appelé **ordre partiel** de la réaction par rapport à A_i : c'est un nombre déterminé expérimentalement (à ne pas confondre avec le nombre stœchiométrique).