

Salah Belazreg

CHIMIE

MPSI-PTSI-MP2I-MPI

EXERCICES
INCONTOURNABLES

l'intelligence

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adptation studio Dunod

© Dunod, 2023
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-086500-0

Table des matières

Partie 1

Constitution et transformation de la matière

1. Transformation de la matière	3
2. Évolution temporelle d'un système chimique	23

Partie 2

Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques

3. Structure des entités chimiques	49
4. Relations structure des entités- Propriétés physiques macroscopiques	79

Partie 3

Structure et propriétés physiques des solides

5. Modèle du cristal parfait	91
6. Les métaux	97
7. Solides covalents et moléculaires	109
8. Solides ioniques	119

Partie 4

Transformations chimiques en solution aqueuse

9. Réactions acido-basiques	135
10. Réactions de dissolution ou de précipitation	155
11. Réactions d'oxydoréduction	169
12. Diagrammes potentiel-pH	175

Partie 5

Mesures de grandeurs en chimie

13. Dosages par étalonnage	207
14. Dosages par titrage	219

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

Partie 1

Constitution et transformation de la matière

Plan

1. Transformation de la matière	3
1.1 : Savoir exprimer une constante d'équilibre	3
1.2 : Calculer un coefficient de dissociation	5
1.3 : Prédire le sens d'évolution d'un système	6
1.4 : Variables d'avancement d'une réaction en phase gazeuse	11
1.5 : Calcul d'une constante d'équilibre	14
1.6 : Équilibre chimique en phase gazeuse	16
1.7 : Synthèse du dichlore	18
2. Évolution temporelle d'un système chimique	23
2.1 : Les essentiels pour démarrer	23
2.2 : Réactions d'ordres 1 et 2	27
2.3 : Détermination de l'ordre d'une réaction	31
2.4 : Cinétique de la saponification du formiate d'éthyle	32
2.5 : Énergie d'activation	34
2.6 : Étude d'une cinétique de la réaction d'oxydation entre les ions ferriques et les ions stanneux	35
2.7 : Cinétique en phase gazeuse	38
2.8 : Cinétique d'une réaction nucléaire spontanée – Désintégration du radium	41
2.9 : Datation au carbone 14	43
2.10 : Le noyau produit est radioactif – Désintégrations successives	45

Transformation de la matière

Exercice 1.1 : Savoir exprimer une constante d'équilibre

Donner l'expression de la constante d'équilibre pour chacun des équilibres suivants :

1. $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
2. $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$
3. $\text{CaS}_{(s)} + 3\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons 4\text{CaO}_{(s)} + 4\text{SO}_{2(g)}$
4. $3\text{Fe}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$

Analyse du problème

Rappels :

$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$: pression de référence.

$a_{\text{solide}} = 1$; $a_{\text{solvant}} = 1$

Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

Expression

Soit l'équilibre : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_i A_i + \dots \rightleftharpoons \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots + \alpha'_i A'_i + \dots$

la constante d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$K(T) = \frac{\prod_i a_i^{\alpha'_i}}{\prod_i a_i^{\alpha_i}} = \prod_i a_i^{\alpha_i} : \text{L.A.M (loi d'action de masse)}$$

$K(T)$ ne dépend que de la température.

Activité a_i d'une espèce physico-chimique

L'activité a_i est une grandeur sans dimension : elle est caractéristique d'un constituant i dans un mélange. On distinguera les différents cas :

Gaz parfait

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_i : \text{pression partielle du constituant } i \\ P^0 : \text{pression de référence (état standard)} \\ P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right.$$

Remarque : dans les réactions chimiques, les gaz sont toujours assimilés à des gaz parfaits.

- Liquide ou solide pur

$$a = 1$$

- Espèces en solution diluée : c'est le cas des équilibres en solutions aqueuses (le solvant est en large excès et tend donc vers le liquide pur) :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

Les espèces dissoutes étant en faibles concentrations, $C_i \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$a_i = \frac{C_i}{C^0} \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_i : \text{concentration de l'espèce } i \text{ en mol.L}^{-1} \\ C^0 : \text{concentration de référence ; } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

- Solutions liquides

Dans le cas d'un équilibre homogène liquide, aucun constituant ne joue le rôle de solvant.

$$a_i = x_i \quad \text{où } x_i \text{ représente la fraction molaire du constituant } i$$

Remarque : dans le cas d'une phase gazeuse, on peut utiliser les pressions partielles.

La pression partielle du constituant i est par définition : $P_i = n_i \frac{RT}{V}$, si le gaz est décrit par la loi des gaz parfaits.

P_i : pression du constituant i qu'il exercerait sur les parois du récipient de volume V s'il occupait seul le récipient.

Loi de Dalton

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles de tous les gaz occupant le récipient de volume V :

$$P = \sum_i P_i = \left(\sum_i n_i \right) \times \frac{RT}{V} \quad \text{avec} \quad \sum_i n_i = n \text{ et } P_i = x_i P$$



Par application de la loi d'action de masse, il vient :

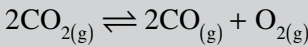
$$\begin{aligned} 1. \quad K^0 &= \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})(a_{\text{CO}})}{(a_{\text{CO}_2})(a_{\text{H}_2})} = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}} \\ 2. \quad K^0 &= \frac{(a_{\text{NO}_2})^2}{(a_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P^0}\right)} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P^0 \times P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \end{aligned}$$

$$3. K^0 = \frac{(a_{\text{SO}_2})^4 (a_{\text{CaO}})^4}{(a_{\text{CaSO}_4})^3 (a_{\text{CaS}})^1} = \left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0} \right)^4 = P_{\text{SO}_2}^4$$

$$4. K^0 = \frac{(a_{\text{H}_2})^4 (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{(a_{\text{Fe}})^3 (a_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right)^4}{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0} \right)^4} = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4$$

Exercice 1.2 : Calculer un coefficient de dissociation

Calculer à la température $T = 2\,500\text{ K}$ le coefficient de dissociation α du dioxyde de carbone. Le bilan de la réaction de dissociation s'écrit :



Données :

À la température $T = 2\,500\text{ K}$ et sous la pression atmosphérique, $1,0\text{ L}$ du mélange gazeux a une masse de $0,20\text{ g}$.

Le volume molaire des gaz à $T_0 = 273\text{ K}$: $V_0 = 22,4\text{ L}$

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

Analyse du problème

Cet exercice ne présente aucune difficulté, à priori. Il vous permet de retravailler les définitions du cours et d'appliquer les lois essentielles à sa résolution.

Cadre d'étude

L'étude se réduit au calcul d'un coefficient de dissociation du dioxyde de carbone.

Le bilan de la réaction de dissociation étant donné, il suffit de dresser le tableau d'avancement de la réaction avec le bon paramètre.

Qu'est-ce qu'un coefficient de dissociation ?

Le coefficient ou degré de dissociation α d'un constituant A est égal au rapport du nombre de molécules de A dissociées au nombre de molécules initiales. Il représente la fraction de mole dissociée.

Exemple : dissociation de l'ammoniac

	Réactifs		Produits
	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$
État			
État initial	1		0 0
À l'équilibre	$1 - \alpha$		$\frac{1}{2}\alpha$ $\frac{3}{2}\alpha$



Dressons le tableau d'avancement pour la dissociation d'une mole de dioxyde de carbone :

	Réactifs	Produits	
	$\text{CO}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$
État	Quantité de matière (en mol)		
État initial	1	0	0
À l'équilibre	$1 - \alpha$	α	$\frac{1}{2}\alpha$

La quantité de matière totale de gaz à l'équilibre est : $n_{\text{totale}} = 1 + \frac{1}{2}\alpha$

Déterminons le volume occupé par le mélange à la température $T = 2\,500\text{ K}$
D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT, \text{ soit } V = \frac{nRT}{P}$$

Pour une mole de gaz parfait, à la température $T_0 = 273\text{ K}$: $P_0 V_0 = RT_0$

Donc, le volume occupé par $n_{\text{totale}} = 1 + \frac{1}{2}\alpha$ est :

$$V = \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) \frac{2\,500}{273} \times 22,4 = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)$$

1,0 L de ce mélange a une masse de 0,20 g.

La masse du mélange gazeux et de volume $V = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)$ est donc :

$$m = 205 \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) \times 0,2 = 44\text{ g}$$

soit :

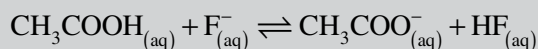
$$1 + \frac{1}{2}\alpha = \frac{44}{41} = 1,07$$

Numériquement : $\alpha = 2(1,07 - 1) = 0,146$

Conclusion : 14,6 % de mole de dioxyde de carbone se sont dissociés dans les conditions de température et de pression indiquées.

Exercice 1.3 : Prédire le sens d'évolution d'un système

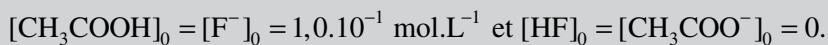
On considère la réaction acide-base :



Elle a lieu en phase aqueuse et sa constante à la température $T = 298\text{ K}$ est $K^0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$.

Prévoir le sens d'évolution et calculer l'avancement volumique à l'équilibre dans les deux cas suivants :

1. Le milieu réactionnel initial contient :



2. Le milieu réactionnel initial contient :



Analyse du problème

Cet exercice relativement simple ne présente aucune difficulté, à priori.

Il vous permet de retravailler les notions de base et de revoir quelques définitions et lois essentielles à sa résolution.



Cadre d'étude

Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique connaissant la constante d'équilibre :

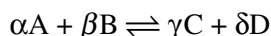
- on calcule le quotient de réaction à l'état initial ;
- on compare Q_r à K^0 .

1. État initial : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HF}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0$.

Dans un premier temps, on calcule le quotient de réaction à l'état initial, que l'on compare à K^0 , puis on dresse le tableau d'avancement de la réaction étudiée.

Quotient de réaction

Soit un système constitué, entre autres, des espèces A, B, C et D et au sein duquel se déroule la réaction :

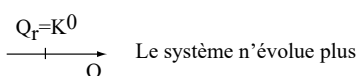
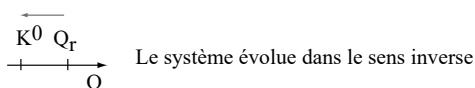
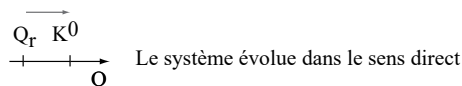


La réaction précédente est caractérisée par son quotient de réaction Q défini par :

$$Q_r = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta}$$

Où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$ et $a(D)$ sont respectivement les activités des espèces A, B, C et D.

Tout système évolue de façon telle que le quotient de réaction Q_r tend vers une valeur K^0 qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée.



À l'équilibre chimique :

$$Q_{\text{eq}} = K^0$$

La constante K^0 est appelée constante thermodynamique, ou constante d'équilibre, et ne dépend que de la température.

$$\text{Quotient de réaction à l'état initial : } Q_{r,i} = \frac{[\text{HF}]_0 [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{F}^-]_0} = 0.$$

Comme $Q_{r,i} < K^0$, la réaction évolue dans le sens direct.

Avancement de la réaction

On appelle avancement de la réaction, que l'on notera par la lettre ξ , la quantité de matière d'un réactif à un instant donné telle que :

$$d\xi = \frac{1}{\alpha_i} dn_i$$

$$\text{soit : } n_{i(t)} = n_{i(t=0)} + \alpha_i \xi$$

Où α_i est le coefficient stœchiométrique en valeur algébrique (avec le signe « - » pour les composés de gauche et le signe « + » pour les composés de droite) de l'entité considérée.

Au début de la réaction (à $t = 0$), on a : $\xi = 0$.

Remarque : on ne sait mesurer que des variations d'avancement de réaction ; on peut donc fixer arbitrairement l'avancement ξ de la réaction à l'instant initial $t = 0$.

Tableau d'avancement

	Réactifs		Produits	
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{F}^-_{(\text{aq})}$		$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HF}_{(\text{aq})}$	
Avancement de la réaction (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
$\xi = 0$	n_0	n_0	0	0
ξ_f	$n_0 - \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HF}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{F}^-]_f} = \frac{\frac{\xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{\xi_f}{V_{\text{sol}}}}{\frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}} \times \frac{n_0 - \xi_f}{V_{\text{sol}}}} = \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)^2}$$

À l'équilibre $Q_{r,f} = K^0$, la constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K^0 = \left(\frac{\xi_f}{n_0 - \xi_f} \right)^2$$