

## Sujet 1

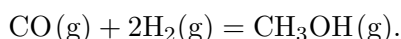
## I Question de cours

Donner les différentes expressions de l'activité d'un constituant selon sa nature, exprimer le quotient de réaction d'une équation-bilan générale  $0 = \sum_i \nu_i X_i$  ou  $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$  et la constante d'équilibre associée, et exprimer  $Q_r$  pour les réactions :

1.  $2\text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
2.  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$
3.  $2\text{FeCl}_{3(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$

## II Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



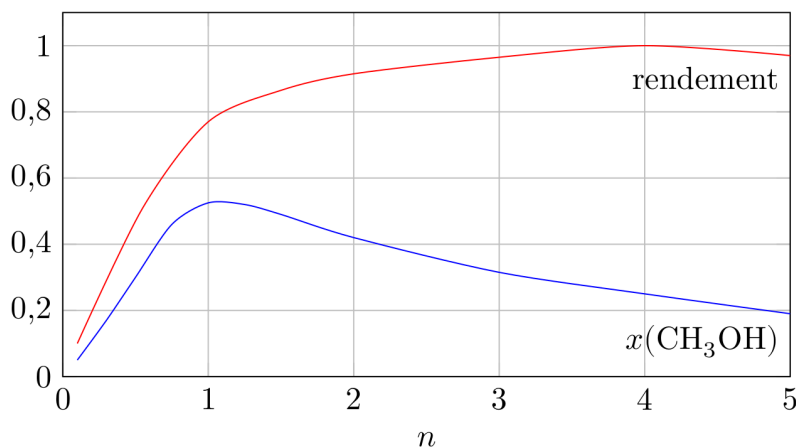
On donne la constante d'équilibre de la réaction à 573 K :

$$K^\circ(573) = 2,5 \times 10^{-3}.$$

On définit le rendement  $\rho$  de la réaction par  $\rho = \frac{\xi_{\text{final}}}{\xi_{\text{max}}}$ , où  $\xi$  désigne l'avancement de la réaction.

1. Faire un tableau d'avancement de la réaction partant des proportions stœchiométriques, en ajoutant une colonne contenant la quantité de matière totale de gaz.
2. Rappeler l'expression de l'activité chimique d'un gaz.
3. On désire obtenir, à l'équilibre, à  $T = 573\text{ K}$ , en partant des proportions stœchiométriques en CO et  $\text{H}_2$ , un rendement en méthanol égal à 70%. Quelle pression doit-on imposer ? Commenter.

En opérant à  $P = 200\text{ bar}$  et  $T = 573\text{ K}$ , on fait réagir  $n$  moles de dioxyde de carbone avec 2 moles de dihydrogène,  $n$  variant entre 0,1 mol et 5 mol.  $\text{H}_2$  étant le réactif le plus cher, on le prend comme référence pour définir le rendement de la réaction. On trace les variations du rendement de la réaction et de la fraction molaire en du mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de  $n$ .



4. Expliquer comment on peut obtenir ces courbes par le calcul.
5. Quelle valeur de  $n$  vous semble optimale ? Commenter.

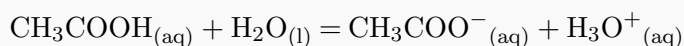


## Sujet 2

## I Question de cours

## Exercice

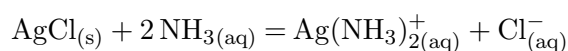
Soit la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :



de constante  $K = 1,78 \times 10^{-5}$ . On introduit  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  d'acide éthanoïque et on note  $V$  le volume de solution. **Déterminer la composition à l'état final.**

## II Système hétérogène

On introduit  $n$  moles de chlorure d'argent solide  $\text{AgCl}$  dans un litre d'ammoniac  $\text{NH}_3$  à une concentration de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La réaction de dissolution du solide susceptible de se produire est



dont la constante de réaction à 298 K vaut  $K = 2,5 \times 10^{-3}$ .

1. On introduit  $n = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{AgCl}$ . En supposant l'équilibre chimique réalisée, déterminer l'avancement de la réaction. Y a-t-il équilibre chimique ? Préciser l'état final du mélange.
2. A partir de la solution initiale, on ajoute  $n = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}$  de  $\text{AgCl}$ . Déterminer l'état final du mélange.
3. A l'état d'équilibre obtenu à la question précédente, on ajoute 1 mol d'ions chlorure. Préciser le sens d'évolution. Déterminer l'état final.



## Sujet 3

## I Question de cours

Rupture d'équilibre : refaire l'exercice d'application :

## Exercice

Considérons la dissolution du chlorure de sodium, de masse molaire  $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$  :

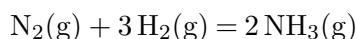


On introduit 2,0 g de sel dans 100 mL d'eau. **Déterminer l'état d'équilibre.**

## II Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{g})$  est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères.

En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé HaberBosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale  $P$  de 300 bar et à une température  $T$  de 723 K. La constante d'équilibre de la réaction à 723 K est  $K^\circ = 2,8 \times 10^{-5}$ .

1. En réalisant un tableau d'avancement (on notera  $n_0$  la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et de l'avancement de la réaction  $\xi$ .
2. On définit le rendement  $\rho$  de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement  $\rho$  de la synthèse en fonction de  $n_0$  et  $\xi_{\text{eq}}$ .
3. En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de  $n_0$  et  $\rho$ .
4. Relier la constante d'équilibre  $K^\circ$  aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard  $P^\circ$ .
5. Relier la constante d'équilibre  $K^\circ$  aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre  $n_{\text{tot}}$ , à la pression totale  $P$  et à la pression standard  $P^\circ$ .
6. En déduire alors la relation entre  $K^\circ$ ,  $\rho$ ,  $P$  et  $P^\circ$ .
7. Partant d'un état d'équilibre, on diminue la pression totale  $P$  à température constante. Comment évolue le rendement  $\rho$  ?



## Sujet 4

## I Equilibre chimique

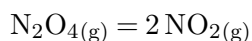
1. Compléter le tableau d'avancement (en  $\text{mol L}^{-1}$ ) ci-dessous. On note  $x$  l'avancement volumique.

Équation	$\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$				$K = 10^{-5}$
État initial ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès	0,3	0	0,1	
En cours ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès				
État final ( $\text{mol L}^{-1}$ )	excès				

2. La réaction est-elle *a priori* très avancée ? très peu avancée ? Justifier.
3. Faire une hypothèse sur l'avancement final. En déduire les concentrations à l'équilibre.

## II Détermination d'une constante d'équilibre

On introduit  $n_0 = 50 \text{ mmol}$  de  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$  dans un récipient initialement vide de volume  $V = 3 \text{ L}$  dont la température est maintenue constante à  $T = 300 \text{ K}$ . On considère la réaction

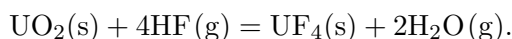


1. Sachant que la pression finale est  $P_f = 0,6 \text{ bar}$ , calculer l'avancement final  $\xi_f$ .
2. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  à la température  $300 \text{ K}$  en fonction de  $\xi_f$  et des données du problème. Faire l'application numérique. Commenter.

Données : on prendra  $R = 8 \text{ SI}$ .

## III Fluoration du dioxyde d'uranium

On considère la réaction :

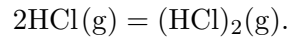


On maintient la température égale à  $700 \text{ K}$  et la pression totale à  $1 \text{ bar}$ . La constante d'équilibre à  $700 \text{ K}$  est égale à  $K^\circ = 6,8 \cdot 10^4$ . Chaque solide constitue une phase solide pure.

1. Si on part de  $1,0 \text{ mol}$  de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de  $1,0 \text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$ , quelle sera la composition finale du système ?
2. Même question en partant de  $0,1 \text{ mol}$  de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de  $1,0 \text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$ . Que remarque-t-on dans ce cas ?

#### IV Constante d'équilibre en phase gaz

On étudie dans cet exercice l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation-bilan :



La constante d'équilibre à la température  $T$  est notée  $K^\circ_1$ .

1. Rappeler à la température  $T$  le lien entre les pressions partielles à l'équilibre,  $p^\circ$  et la constante d'équilibre  $K^\circ_1$ .
2. Dans l'hypothèse où les gaz sont parfaits, établir le lien entre la pression partielle et la concentration d'un constituant gazeux. En déduire l'expression de la concentration en dimère  $(\text{HCl})_2$  en phase gazeuse, notée  $[(\text{HCl})_2]$ , en fonction de la concentration de  $\text{HCl}$  en phase gazeuse, notée  $[\text{HCl}]$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits),  $T$ ,  $p^\circ$  et  $K^\circ_1$ .

#### V Détermination d'une constante d'équilibre

1. On étudie l'équilibre  $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  à une température  $T$ . Le mélange initial est équimolaire en  $\text{HCl}$  et  $\text{O}_2$ . La pression totale est fixée à  $P = 2$  bar.

On note  $\tau$  le rapport de la quantité de matière de  $\text{HCl}$  disparu à l'équilibre sur la quantité de matière de  $\text{HCl}$  initial. On mesure  $\tau = 0,8$ . Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de  $\tau$  notamment et la calculer.