

## DS6 : Chimie

*Durée : 4h. Les calculatrices sont autorisées. Le devoir est probablement trop long pour être terminé, faites-en le maximum. L'équation d'état des gaz parfaits est rappelée en fin d'énoncé.*

### Exercice 1 : RÉOLUTIONS DE PROBLÈMES – ORDRES DE GRANDEUR (TD7)

1. Comparer le nombre d'atomes constituant un grain de sable au nombre de grains de sable constituant une plage.
2. Un médicament homéopathique est fabriqué à partir d'un composé actif dilué fortement (par exemple avec de l'eau). Une dilution de 1 CH correspond à une multiplication du volume de la solution par 100. Une dilution de 2 CH correspond à une multiplication du volume par  $(10^{-2})^2 = 10^{-4}$ , etc. Pour un médicament dilué à 30 CH, quelle masse de médicament faudrait-il prendre pour ingérer au moins une molécule du composé actif.
3. Il paraît que chaque verre d'eau que l'on boit contient des molécules d'eau qui étaient dans le dernier verre bu par Jules César. Discutez cette affirmation. (Le volume d'eau totale sur Terre est de l'ordre de  $1,3 \times 10^{21} \ell$ )

### Exercice 2 : LE LITHIUM

L'isotope le plus abondant (92,5 %) sur Terre est  ${}^7_3\text{Li}$ .

1. Donner la composition d'un atome de lithium.
2. Donner un ordre de grandeur de la masse d'un atome de lithium.
3. Rappeler la définition d'un isotope.
4. Où se trouve le lithium dans la classification périodique ? À quelle famille appartient-il ? Citez un autre élément de la même famille.
5. Donner sa configuration électronique.
6. Quel ion peut-il former ? Justifier la réponse.

À une température ordinaire, le lithium cristallise dans un système cubique centré. Il y a un atome de lithium à chaque coin d'un cube et un atome au centre du cube.

7. Représenter une maille de ce système.
8. Combien d'atomes sont présents en propre dans une maille ?
9. En travaillant sur une diagonale du cube et en considérant que les atomes sont en contact sur cette diagonale, exprimer la relation entre le rayon  $r$  d'un atome et l'arête  $a$  de la maille.

Données :

— Masse d'un proton :  $m_p \simeq 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

### Exercice 3 : REPRÉSENTATIONS DE LEWIS

1. Déterminer la configuration électronique du Manganèse ( ${}_{25}\text{Mn}$ ). Combien d'électron de valence possède un atome de manganèse ?
2. Donner une représentation de Lewis de l'ion permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ) respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Indiquer les charges portées par chaque atome.
3. La position du manganèse dans la classification périodique indique qu'il peut s'entourer de plus de 8 électrons de valence lorsqu'il forme une molécule. Proposer une explication à ce phénomène.
4. Donner une seconde représentation de Lewis de l'ion permanganate qui minimise la charge portée par chaque atome.

Déterminer la représentation de Lewis des molécules suivantes, pour chaque molécule indiquer le nombre d'électrons de valence et le nombre de doublets.

5.  $\text{N}_2\text{H}_5^+$
6.  $\text{BH}_4^-$
7.  $\text{BrO}^-$
8.  $\text{CO}_3^{2-}$
9.  $\text{NH}_4^+$

Données :  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_{35}\text{Br}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_{16}\text{S}$

**Exercice 4 : DIMÉRISATION DU CHLORURE DE FER**

Le chlorure de fer anhydre  $\text{FeCl}_3$ , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer est utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur,  $\text{FeCl}_3$  fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de Fer gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$

**À propos du chlore**

1. Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ? Donner la formule de Lewis de l'atome de chlore.
2. À quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
3. Donner la formule de Lewis de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  ? Justifier la stabilité de cet ion.
4. Donner la formule de Lewis du dichlore  $\text{Cl}_2$  et du phosgène  $\text{COCl}_2$  (l'atome de carbone est central).

Le chlore peut former de nombreux composés avec les autres atomes d'halogènes comme par exemple  $\text{ICl}_3$  et  $\text{ICl}_4^+$ , l'iode étant l'atome central.

5. Peut-on obtenir le même type de composés en remplaçant l'iode par un atome de fluor ?

**Équilibre de dimérisation du perchlorure de fer  $\text{FeCl}_3$** 

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  de constante  $K_1(T)$  à la température  $T$ .



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$ . À la température  $T_1 = 650 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K_1(T_1) = 175,5$  et à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$ , elle vaut  $K_1(T_2) = 20,8$ . Initialement, le système, maintenu à la température  $T_2$  contient  $n_1$  moles de  $\text{FeCl}_3$  et  $n_1$  moles de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Soit  $n_{\text{totale}}$  la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

6. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $p_0 = 1 \text{ bar}$ .
7. Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la quantité de matière de chacune des constituants, de la pression totale  $p_{\text{totale}}$ , de  $p_0$ , et de  $n_{\text{totale}}$ . Déterminer la valeur  $Q_i$ , à l'instant initial.
8. Initialement, le système est-il à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontané du système.

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à 750 K, initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $p = 2p_0$ . On désigne par  $\xi_1$  l'avancement de la réaction 1.

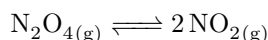
9. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $\frac{\xi_1}{n}$  en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

Données :

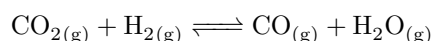
— Numéros atomiques :  $Z(\text{Cl}) = 17$ ,  $Z(\text{C}) = 6$ ,  $Z(\text{O}) = 8$

**Exercice 5 : DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE (TD9)**

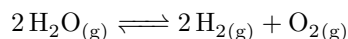
1. À  $440^\circ\text{C}$ , la constante d'équilibre de la réaction  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2\text{HI}_{(\text{g})}$  vaut 49,5. Si l'on place 0,200 mol de  $\text{H}_2$  et 0,200 mol de  $\text{I}_2$  dans un récipient de 1,00 l et que l'on effectue la réaction à cette température, quelles seront les quantités de matière de chaque substance à l'équilibre ? On rappelle que pour un constituant  $i$ , le nombre de moles  $n_i$  et la pression partielle  $p_i$  sont reliés par la loi des gaz parfaits :  $p_i V = n_i RT$
2. Le gaz  $\text{NO}_2$  est un polluant. Il existe en équilibre dans l'air avec  $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$  selon l'équation ci dessous. À température ambiante, 0,625 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  sont introduites dans un récipient de 5,00 l. On attend que l'équilibre s'établisse avec  $\text{NO}_2$ . On mesure à l'équilibre une concentration de  $\text{N}_2\text{O}_4$  de  $0,075 \text{ mol l}^{-1}$ . Que vaut la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction ?



3. On fait réagir 1,00 mol de  $\text{CO}_2$  et 1,00 mol de  $\text{H}_2$  dans un récipient de 5,00 l selon la réaction ci-dessous. Sachant que la constante d'équilibre est  $K = 0,771$  à  $750^\circ\text{C}$ , quelles seront les quantités de matière à l'équilibre de chacun des gaz ?

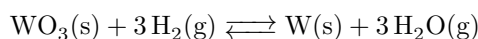


4. La constante d'équilibre  $K$ , pour la décomposition de la vapeur d'eau à  $500^\circ\text{C}$ , a une valeur de  $6,00 \times 10^{-28}$ . Si l'on place  $2,00 \text{ mol}$  d'eau dans un récipient de  $5,00 \text{ l}$  à  $500^\circ\text{C}$ , quelles seront les concentrations à l'équilibre pour les 3 gaz  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ? On résoudra la problème en faisant l'approximation que la réaction est très peu avancée, puis, en trouvant la solution exacte à l'aide de la calculatrice, on vérifiera que cette approximation est justifiée.



### Exercice 6 : ÉLABORATION D'UNE POUDRE DE TUNGSTÈNE

L'élément tungstène de symbole W est toujours combiné à de l'oxygène dans les minerais où il est présent. La dernière étape d'élaboration du tungstène conduit à faire réagir le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  avec du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) à  $1173 \text{ K}$  selon l'équation :



de constante d'équilibre  $K_a = 2,9$

Une enceinte de volume  $V = 1 \text{ l}$  portée à  $1173 \text{ K}$  contient une masse  $m = 1,93 \text{ g}$  de trioxyde de tungstène et du dihydrogène à la pression initiale  $p = 10^5 \text{ Pa}$ .

L'équation des gaz parfaits est rappelée en fin d'énoncé.

1. Calculer les quantités de matière initiales.
2. Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
3. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

La même enceinte de volume  $V = 1 \text{ l}$  portée à  $1173 \text{ K}$ , contient une masse  $m = 1,93 \text{ g}$  de trioxyde de tungstène,  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  d'eau et  $9 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de dihydrogène.

4. Dans quel sens évolue spontanément le système ?
5. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

La même enceinte de volume  $V = 1 \text{ l}$  portée à  $1173 \text{ K}$  contient une masse  $m = 1,93 \text{ g}$  de trioxyde de tungstène,  $9 \times 10^{-3} \text{ mol}$  d'eau et  $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de dihydrogène.

6. Dans quel sens évolue spontanément le système ?
7. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

Données :  $M(\text{W}) = 184 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ .

Équation d'état des gaz parfaits :

$$p_i V = n_i R T$$

- $p_i$  : pression partielle du gaz  $i$  (en Pa)
- $V$  : volume du gaz (en  $\text{m}^3$ )
- $n_i$  : quantité de matière du gaz (en mol)
- $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $T$  : température (en K)