

## DS6 : Chimie – corrigé

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

1. Considérons un grain de sable de diamètre  $d_g = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m}$ , son volume est de l'ordre de  $V_g \approx d^3 \approx 10^{-12} \text{ m}^3$ . La dimension d'un atome est de l'ordre de  $d_a \approx 10^{-10} \text{ m}$  et son volume  $V_a \approx 10^{-30} \text{ m}^3$ . Le nombre d'atomes dans un grain de sable est de l'ordre de :

$$n_a = \frac{V_g}{V_a} \approx 10^{18} \text{ atomes}$$

On considère d'autre part une place de 1000 m de long, 100 m de large et 10 m de profondeur, son volume est de l'ordre de  $V_p = 10^6 \text{ m}^3$ , et elle contient :

$$n_g = \frac{V_p}{V_g} \approx 10^{18} \text{ grains de sable}$$

Pour les dimensions que nous avons considérées, on en conclut qu'il y a autant d'atomes dans un grain de sable que de grains de sable dans la place.

2. Pour un médicament dilué à 30 CH, une solution pure de 1  $\ell$  produit  $V = 10^{60} \ell$  de solution diluée. On considère que le médicament a la même masse volumique que celle de l'eau et que la masse  $m$  d'une molécule de médicament est du même ordre que la masse d'une molécule d'eau. Le nombre  $n$  de molécules contenues dans 1  $\ell$  de solution pure (c'est à dire 1 kg) est :

$$n = \frac{1 \text{ kg}}{m} = \frac{1}{18 \times 1,6 \times 10^{-27}} \approx 3 \times 10^{25} \text{ molécules}$$

Ces molécules étant diluées dans un volume  $V$ , on a en moyenne  $\frac{n}{V} \approx 3 \times 10^{-35} \text{ molécule}/\ell$ . Pour être sûr d'ingérer une molécule, il faudra prendre un volume  $V' = \frac{1}{3 \times 10^{-35}} \approx 3 \times 10^{34} \ell$  de solution diluée, soit  $3 \times 10^{34} \text{ kg}$ . La masse de la planète Terre étant de l'ordre de  $10^{24} \text{ kg}$ , c'est une masse équivalente à 30 milliards de fois la masse de la Terre, ou 30000 fois la masse du Soleil.

3. Un verre contient environ  $V = 20 \text{ cl} = 0,2 \ell$  et une masse  $m_v \approx 0,2 \text{ kg}$ . Une molécule d'eau a une masse  $m_e \approx 18 \times 1,6 \times 10^{-27} \approx 3 \times 10^{-26} \text{ kg}$ . Un verre contient donc  $n = m_v/m_e \approx 7 \times 10^{24}$  molécules. Si toutes ces molécules sont réparties de façon homogène sur Terre, chaque litre d'eau sur Terre contient en moyenne environ  $6 \times 10^3$  molécules d'eau. Donc chaque verre d'eau contient en moyenne de l'ordre de 1000 molécules qui se trouvaient dans le dernier verre de Jules César.

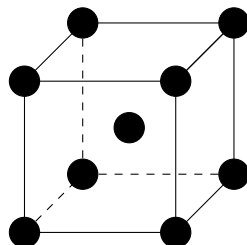
### Exercice 2 : LE LITHIUM

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

- Un atome de lithium contient 3 protons, 4 neutrons et 3 électrons.
- La masse d'un atome de lithium est environ  $m_{\text{Li}} \simeq 7m_p = 11,9 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Un isotope est un atome qui possède le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent
- Le lithium se trouve dans la première colonne de la classification périodique, il s'agit de la famille des métaux alcalins. Dans la même colonne il y a la sodium, potassium.
- La configuration électronique du lithium est  $[\text{Li}] = 1s^2 2s^1$
- Le lithium peut perdre un électron pour atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche qui est l'hélium. Il forme donc l'ion  $\text{Li}^+$ .

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. Maille du lithium :



8. Le nombre d'atomes de lithium dans une maille est  $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

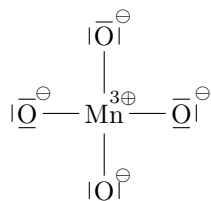
9. La longueur d'une diagonale du cube est  $l = \sqrt{3}a$  et elle contient 4 rayons atomiques. Donc  $r = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

Données :

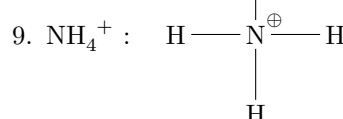
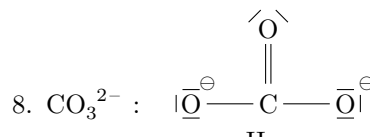
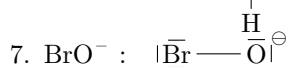
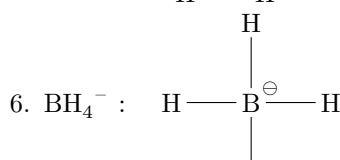
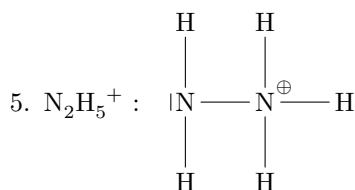
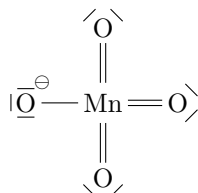
— Masse d'un proton :  $m_p \simeq 1,7 \times 10^{-27}$  kg

### Exercice 3 : REPRÉSENTATIONS DE LEWIS

- La configuration électronique du manganèse est :  $[_{25}\text{Mn}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underbrace{4s^2 3d^5}_{\text{valence}}$ . L'atome de manganèse possède 7 électrons de valence.
- Pour l'ion permanganate on peut proposer la représentation de Lewis suivante :



- Le manganèse se trouve dans le bloc  $d$ , il lui manque donc 11 électrons de valence pour avoir la configuration électronique du krypton. Il ne respecte donc pas forcément la règle de l'octet.
- On peut minimiser les charges portées par les atomes avec la représentation de Lewis suivante :



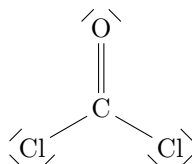
### Exercice 4 : DIMÉRISATION DU CHLORURE DE FER

#### À propos du chlore

- $_{17}\text{Cl}$  :  $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{électrons de cœur}} \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{électrons de valence}}$ . La représentation de lewis de l'atome de chlore est :  $|\underline{\text{Cl}}\cdot$
- Le chlore est un **halogène** comme l'iode ou le fluor.
- $\text{Cl}^-$  possède un électron de plus que Cl, sa formule de Lewis est :  $|\underline{\text{Cl}}|$ . Cet ions est très stable car il a la même configuration électronique qu'un gaz noble (Ar)
- La représentation de Lewis du dichlore est :



Et celle du phosgène :



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. Oui, on peut car le fluor est un halogène.

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

6. La constante d'équilibre est donnée par :

$$K = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} \quad (1)$$

7. Le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)n_{\text{totale}}}{n(\text{FeCl}_3)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (2)$$

À l'instant initial, on a  $n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = n(\text{FeCl}_3) = n_1$  et donc  $n_{\text{totale}} = 2n_1$ . Avec  $p_{\text{totale}} = 2 \text{ bar}$ , on trouve  $Q_i = 1$

8. À l'instant initial, on a  $Q_i < K$  donc le système n'est pas à l'équilibre et il évoluera spontanément dans le sens direct ( $\longrightarrow$ ).

9. On commence par établir un tableau d'avancement :

	$2 \text{ FeCl}_3$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$
État initial	$n$		0
État final	$n - 2\xi$		$\xi$

À l'équilibre, on a :

$$K = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)n_{\text{totale}}}{n(\text{FeCl}_3)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (3)$$

Avec  $n_{\text{totale}} = n - 2\xi + \xi = n - \xi$  on trouve

$$K = \frac{\xi(n - \xi)}{(n - 2\xi)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} = \frac{\frac{\xi}{n} \left(1 - \frac{\xi}{n}\right)}{\left(1 - 2\frac{\xi}{n}\right)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (4)$$

La résolution de l'équation précédente donne  $\frac{\xi}{n} \approx 0,46$  ou  $\frac{\xi}{n} \approx 0,54$ . La seconde solution est impossible car elle conduit à une quantité de matière finale négative pour  $\text{FeCl}_3$ . On retient donc la première.

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

1. Tableau d'avancement :

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	=	$2\text{HI}$
état initial	0,200		0,200		0,0
état final	$0,200 - \xi_f$		$0,200 - \xi_f$		$2\xi_f$

La constante d'équilibre s'écrit :  $K = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}p_{\text{I}_2}} = 49,5$

D'après la relation des gaz parfaits, on a :  $n_i = \frac{p_i V}{RT}$ , la constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2}n_{\text{I}_2}} = \frac{4\xi_f^2}{(0,200 - \xi_f)^2} = 49,5.$$

On a une équation du second degré :

$45,5\xi_f^2 - 19,8\xi_f + 1,98 = 0$ , dont la résolution donne :  $\xi_f = \frac{19,8 - \sqrt{\Delta}}{91} = 0,156 \text{ mol}$  (on garde la solution inférieure à 0,200 mol). D'où :  $n(\text{HI}) = 2\xi = 0,312 \text{ mol}$  et  $n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 0,200 - \xi_f = 0,044 \text{ mol}$

2. À la fin de la réaction, il y a  $n(\text{N}_2\text{O}_4)_f = 0,075 \times 5 = 0,375 \text{ mol}$ . On a donc le tableau d'avancement suivant :

	$\text{N}_2\text{O}_4$	=	$2\text{NO}_2$
état initial	0,625		0,0
état final	0,375		0,500

La constante d'équilibre est donnée par :  $K = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)p_0} = \frac{n(\text{NO}_2)^2}{n(\text{N}_2\text{O}_4)} \frac{RT}{p_0 V} \simeq 3,3.$

## 3. Tableau d'avancement :

	$CO_2$	+	$H_2$	=	$CO$	+	$H_2O$
état initial	1,00		1,00		0,0		0,0
état final	$1,00 - \xi_f$		$1,00 - \xi_f$		$\xi_f$		$\xi_f$

On calcule la constante d'équilibre :

$$K = \frac{p(CO)p(H_2O)}{p(CO_2)p(H_2)} = \frac{\xi_f^2}{(1,00 - \xi_f)^2}$$

Il est possible de résoudre l'équation du second degré, ou bien de procéder de la façon suivante :

$$K = \frac{\xi_f^2}{(1,00 - \xi_f)^2} \Leftrightarrow K(1,00 - \xi_f)^2 = \xi_f^2 \Leftrightarrow \sqrt{K}(1,00 - \xi_f) = \pm \xi_f$$

et donc on a :  $\xi_f = \frac{1,00\sqrt{K}}{\sqrt{K} \pm 1}$ .  $\sqrt{K}$  étant plus petit que 1 nous gardons la valeur positive de  $\xi_f$

$$\text{On obtient : } \xi_f = \frac{1,00\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} = 4,68 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

## 4. Le tableau d'avancement est :

	$2 H_2O$	=	$2 H_2$	+	$O_2$
état initial	2		0,0		0,0
état final	$2 - 2\xi_f$		$2\xi_f$		$\xi_f$

où la constante d'équilibre est  $K = 6,00 \times 10^{-28}$ .

La valeur de la constante d'équilibre nous permet de dire que la réaction est très limitée, nous pouvons considérer que l'eau ne se décomposera quasiment pas, soit :  $2 - 2\xi_f \simeq 2$ . On a donc :

$$K = \frac{p(H_2)^2 p(O_2)}{p(H_2O)^2 p_0} = \frac{n(H_2)^2 n(O_2)}{n(H_2O)^2} \frac{RT}{V p_0} = \frac{4\xi_f^3}{(2 - 2\xi_f)^2} \frac{RT}{V p_0} \simeq \frac{4\xi_f^3}{2^2} \frac{8,31 \times 773}{5 \times 10^{-3} \times 10^5}$$

$$\text{Soit : } \xi_f = \left( \frac{5 \times 10^{-3} \times 2^2 K}{4 \times 8,31 \times 773} \right)^{1/3} = 3,60 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

Donc :  $n(O_2) = 3,60 \times 10^{-10} \text{ mol}$ ;  $n(H_2) = 7,20 \times 10^{-10} \text{ mol}$  et  $n(H_2O) = 2,00 \text{ mol}$

La résolution numérique de l'équation donne  $\xi_f = 3,601\,197\,269\,939\,443\,6 \times 10^{-10} \text{ mol}$  contre  $\xi_f = 3,601\,197\,270\,804\,8 \times 10^{-10} \text{ mol}$  lorsque l'on considère la réaction comme très limitée, ce qui montre que l'approximation faite est tout à fait justifiée.

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

- $n(WO_3) = \frac{m(WO_3)}{M(WO_3)} \approx 8,32 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .  $n(H_2) = \frac{pV}{RT} \approx 1,03 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- À l'instant initial, il n'y a pas de produits, le quotient réactionnel est donc nul  $Q = 0$ .
- On fait un tableau d'avancement :

	$WO_3(s)$	+	$3 H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$W(s)$	+	$3 H_2O(g)$
E.I.	$n_0$		$n_1$		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_f$		$n_1 - 3\xi_f$		$\xi_f$		$3\xi_f$

À l'équilibre, on a

$$K = \frac{p(H_2O)^3}{p(H_2)^3} = \left( \frac{3\xi_f}{n_1 - 3\xi_f} \right)^3 \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{\sqrt[3]{K} n_1}{3(1 + \sqrt[3]{K})} \approx 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

À l'équilibre on a donc :

- $n(WO_3) = 6,31 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(H_2) = 4,23 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(W) = 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,
- $n(H_2O) = 6,04 \times 10^{-3} \text{ mol}$

- On calcule le quotient réactionnel à l'instant initial :

$$Q = \frac{n(H_2O)^3}{n(H_2)^3} \approx 0,17 < K$$

Donc le système évolue dans le sens de fabrication des produits.

5. De la même manière que dans la question 3, on trouve

$$\xi_f = \frac{\sqrt[3]{K}n_1 - n_2}{1 + \sqrt[3]{K}} \approx 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

où  $n_2$  est la quantité de matière initiale de  $\text{H}_2\text{O}$ . À l'équilibre on a donc :

—  $n(\text{WO}_3) = 7,24 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,

—  $n(\text{H}_2) = 5,77 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,

—  $n(\text{W}) = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,

—  $n(\text{H}_2\text{O}) = 8,23 \times 10^{-3} \text{ mol}$

6. On calcule le quotient réactionnel, on trouve :

$$Q = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^3}{n(\text{H}_2)^3} \approx 91,12 > K$$

Donc le système évolue dans le sens de fabrication des réactifs.

7. Comme il n'y a pas de tungstène solide à l'instant initial, la réaction ne pourra pas se faire et l'état final sera le même que l'état initial. On ne pourra pas atteindre l'équilibre.