




Équilibre chimique

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé

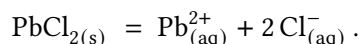


Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C2.1 - On réunit dans un même bécher une masse m de chlorure de plomb $\text{PbCl}_{2(s)}$, un volume V d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration c et le même volume V d'une seconde solution contenant des ions plomb Pb^{2+} à la même concentration c . La réaction de dissolution, de constante d'équilibre K_s , est la suivante :

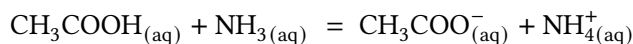


Montrer que le solide ne peut se dissoudre (au moins partiellement) que si la concentration c est inférieure à une valeur seuil à exprimer en fonction de K_s .

C2.2 - Considérons la réaction de dissolution de la chaux : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{HO}_{(aq)}^-$ ($K_s = 10^{-5,2}$). On se place dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

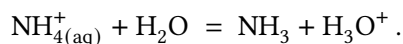
- (a) Exprimer littéralement l'avancement à l'équilibre. On trouve numériquement $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$.
- (b) Déterminer les quantités de matière finales à partir d'une quantité initiale $n_0 = 50 \text{ mmol}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- (c) Même question pour une quantité initiale $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

C2.3 - Considérons la réaction suivante, de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$:



À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations finales en faisant les approximations qui s'imposent.

C2.4 - On apporte en solution des cations ammonium NH_4^+ à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ils réagissent avec l'eau selon la réaction ci-dessous, de constante $K_a = 10^{-9,2}$:



Calculer le pH de la solution à l'équilibre en faisant les approximations qui s'imposent.

C2.5 - Écrire le code Python permettant de déterminer par dichotomie le zéro de la fonction $f(x) = e^{-x} - x$ dans l'intervalle $[0; 1]$ avec une précision de 10^{-8} . L'algorithme sera expliqué en s'appuyant un schéma (la fonction est décroissante et s'annule en $x \approx 0,57$).

Cahier d'Entraînement



Le *Cahier d'Entraînement* est un projet collaboratif mené par des enseignants de CPGE, proposant aux étudiants des entraînements leur permettant de travailler en autonomie sur des techniques et « réflexes » utiles dans les exercices, en particulier calculatoires. Il est librement téléchargeable en scannant ou cliquant sur le QR-code ci-contre.

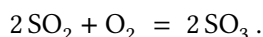
~ pour ce chapitre : 23.8, 23.10, 23.12, 23.13, 23.16, 24.3, 24.4, 24.7 et 24.9.

Exercice 1 : Procédé de contact



- ▷ Transformation en phase gazeuse ;
- ▷ Composition à l'équilibre.

L'acide sulfurique est l'une des espèces chimiques aux multiples applications, et donc parmi les plus synthétisées au monde : on en produit près de 300 millions de tonnes par an. La voie de synthèse majoritaire repose sur une technique appelée *procédé de contact*, qui permet de réaliser la réaction en phase gazeuse



La température du réacteur est d'environ 700 K, ce qui permet d'avoir une constante d'équilibre $K^\circ = 2 \cdot 10^5$, et la pression $P = 1,5 \text{ bar}$. Le mélange réactionnel introduit dans le réacteur est approximativement équimolaire : on supposera partir d'une même quantité de matière n de SO_2 et de O_2 .

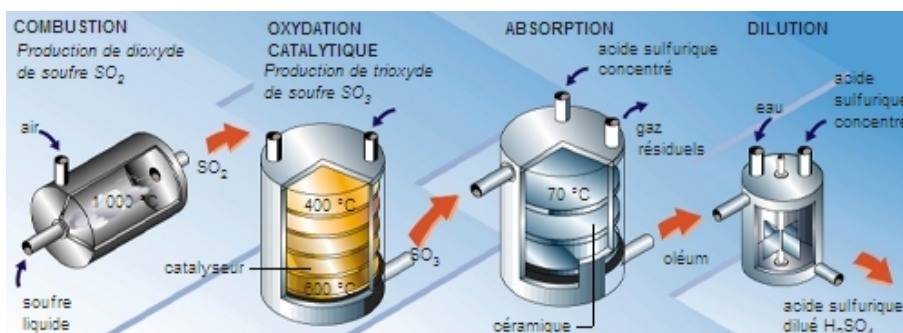


Figure 1 – Schéma de synthèse de l'acide sulfurique.

- 1 - Proposer une définition pour le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 .
- 2 - Exprimer les pressions partielles des différentes espèces dans le mélange en fonction de α .
- 3 - Déterminer la composition du mélange une fois la transformation terminée.

Correction — *Commençons d'abord par un tableau d'avancement, ce qui ne sera jamais du temps perdu :*

	2SO_2	+	O_2	=	2SO_3		n_{gaz}
<i>initial</i>	n		n		0		$2n$
<i>en cours</i>	$n - 2\xi$		$n - \xi$		2ξ		$2n - \xi$

1 - On peut poser

$$\alpha = \frac{2\xi}{n} .$$

Question d'analyse 1 - Justifier cette définition.

2 - Les pressions partielles s'écrivent respectivement

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{n - 2\xi}{2n - \xi} P = \frac{2(1 - \alpha)}{4 - \alpha} P \quad p_{\text{O}_2} = \frac{n - \xi}{2n - \xi} P = \frac{2 - \alpha}{4 - \alpha} P \quad p_{\text{SO}_3} = \frac{2\xi}{2n - \xi} P = \frac{2\alpha}{4 - \alpha} P$$

Question d'analyse 2 - Expliquer la présence des termes $2n - \xi$ puis $4 - \alpha$ au dénominateur.

3 - On peut supposer la transformation quasi-totale, donc $\alpha \approx 1$:

	2SO_2	+	O_2	=	2SO_3	n_{gaz}
initial	n		n		0	$2n$
final	$n - 2\xi \approx 0$		$n - \xi = n/2$		$2\xi = n$	$2n - \xi = 3n/2$

Question d'analyse 3 - Justifier la pertinence de l'hypothèse quasi-totale.

Déterminons enfin la quantité de matière restante $\varepsilon = n - 2\xi$ du réactif limitant SO_2 . D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{\left(\frac{2}{3} \frac{P}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{2\varepsilon}{3n} \frac{P}{p^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{1}{3} \frac{P}{p^\circ}\right)} = K^\circ$$

Question d'analyse 4 - Expliquer chacun des facteurs intervenant dans l'expression ci-dessus : constante numérique, p° , puissance.

De cette équation on déduit

$$\frac{\varepsilon}{n} = \sqrt{\frac{3p^\circ}{K^\circ P}} = 3 \cdot 10^{-3},$$

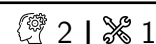
ce qui confirme la validité de l'hypothèse quasi-totale.

Question d'analyse 5 - Retrouver la valeur numérique $3 \cdot 10^{-3}$.

Question d'analyse 6 - Pour quelle gamme de valeurs l'hypothèse n'aurait-elle pas été confirmée ?

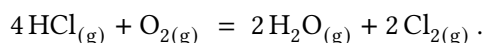
Composition finale d'un système

Exercice 2 : Calcul d'une constante d'équilibre



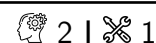
- Transformation en phase gazeuse ;
- Composition à l'équilibre.

On étudie l'équilibre de Deacon,



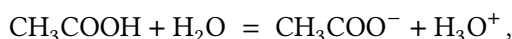
On procède sous une pression de 10 bar à partir d'un mélange de n mol de HCl et $5n$ mol d'air. À l'équilibre on a $p_{\text{O}_2} = 2p_{\text{Cl}_2}$. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° .

Exercice 3 : Quand l'approximation ne marche pas

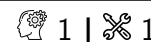


- Transformation en solution ;
- Composition à l'équilibre ;
- Approximation de transformation peu déplacée.

L'acide acétique CH_3COOH réagit avec l'eau selon la réaction suivante, de constante d'équilibre $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$:

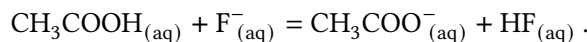


Calculer le pH d'une solution de concentration apportée $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 : Équilibre en solution aqueuse

- ▷ Transformation en solution ;
- ▷ Sens d'évolution ;
- ▷ Composition à l'équilibre.

Considérons un système de volume 20 mL évoluant selon la réaction d'équation bilan



Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut $K^\circ = 10^{-1,60} = 2,5 \cdot 10^{-2}$.

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes.

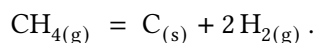
1 - $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mais $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$.

2 - $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 5 : Transport du méthane

- ▷ Transformation hétérogène ;
- ▷ Composition à l'équilibre ;
- ▷ Approximation de transformation peu déplacée.

Le méthane $\text{CH}_{4(\text{g})}$ peut être transporté sur plusieurs milliers de kilomètres via des gazoducs¹ sous pression constante $P = 70 \text{ bar}$ et à température ambiante. Lors de cet acheminement, une partie du méthane se dissocie en carbone et dihydrogène selon la réaction



Le carbone solide se dépose progressivement, ce qui conduit à un encrassement du gazoduc. La constante d'équilibre de la réaction vaut $K^\circ = 4 \cdot 10^{-9}$ à température ambiante.

On considère une quantité de matière n de méthane pur introduite dans un gazoduc le long duquel la pression est constamment maintenue égale à P . On suppose le gazoduc suffisamment long pour qu'à sa sortie le système ait cessé d'évoluer chimiquement et ait pu atteindre un état d'équilibre. On note ξ_f l'avancement de la transformation dans l'état final.

Données : masses molaires $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - Exprimer la quantité de matière totale de gaz $n_{\text{gaz},f}$ dans le mélange en fonction de n et ξ_f .

2 - On note $\alpha = \xi_f/n$ le taux de dissociation du méthane. Montrer que les pressions partielles en méthane et dihydrogène sont données par

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P \quad \text{et} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P$$

3 - Déterminer la valeur de α . Commenter le résultat.

4 - Déterminer la masse de carbone solide qui se dépose chaque fois qu'une tonne de méthane transite dans le gazoduc.

1. L'Europe a été longtemps approvisionnée par des gazoducs partant de Russie, qui ont progressivement été interrompus depuis le début de la guerre en Ukraine.

Exercice 6 : Pentachlorure de phosphore

- ▷ Composition à l'équilibre;
- ▷ Transformation en phase gazeuse.

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée. Mis en phase gazeuse, il se décompose spontanément en trichlorure de phosphore et en dichlore, donnant naissance à un équilibre en phase gazeuse.

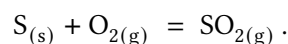
Considérons un réacteur fermé de volume constant $V = 2\text{L}$ maintenu à température constante $T = 180^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédemment cité vaut $K^\circ = 8$. On y met $n_0 = 0,5\text{ mol}$ de PCl_5 .

- 1 - Écrire l'équation de réaction modélisant le processus dans le réacteur et construire le tableau d'avancement.
- 2 - Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_0 , de l'avancement ξ et de la pression initiale P_0 .
- 3 - Calculer le coefficient de dissociation à l'équilibre $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n_0$. Que représente-t-il physiquement ?
- 4 - Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

Exercice 7 : Combustion du soufre

- ▷ Transformation hétérogène;
- ▷ Composition à l'équilibre;
- ▷ Approximation de transformation quasi-totale.

On introduit dans un creuset à combustion une masse $m = 0,30\text{ g}$ de fleur de soufre (soufre pur solide se présentant sous forme d'une poudre jaune). On enflamme le soufre avec un bec bunsen et on place immédiatement le creuset dans un flacon de volume $V = 1,0\text{ L}$ contenant de l'air sous pression initialement de $P = 1,0\text{ bar}$. On referme hermétiquement le flacon. On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air, décrite par la réaction



On suppose la réaction réalisée à $T = 25^\circ\text{C}$ où $K^\circ = 4 \cdot 10^{52}$. On rappelle que l'air est un mélange constitué de 80 % de diazote et 20 % d'oxygène (les pourcentages sont des fractions molaires).

Données :

- ▷ masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{S}} = 32,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ constante des gaz parfaits $R = 8,31\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 1 - Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote contenues dans le flacon.
- 2 - Construire le tableau d'avancement de la réaction. Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?
- 3 - Déterminer la composition finale du système : masse restante de soufre et pression partielle des différents gaz.

Exercice 8 : Revêtement d'un miroir de télescope

- ▷ Transformation hétérogène;
- ▷ Composition à l'équilibre;
- ▷ Résolution numérique par dichotomie.

Document 1 :

La face optique des miroirs des instruments spatiaux peut être revêtue de carbure de silicium SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir ainsi une surface polissable parfaite.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides

de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques gazeux qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Les produits indésirables sont évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

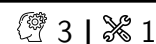
De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane (MTS) de formule CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. La transformation se déroule à une température de l'ordre de 900 à 1000 °C, et peut être modélisée par la réaction



On étudie dans cette partie la réaction présentée dans le document 1 à température $T_1 = 870 \text{ K}$, où sa constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 10$. On considère un réacteur initialement vide, thermostaté à la température T_1 , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0 \text{ mol}$ de MTS. La pression $p = 1 \text{ bar}$ dans le réacteur est maintenue constante. Le taux de décomposition α du MTS est défini par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite.

- 1 - Exprimer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes en fonction de p et α .
- 2 - Exprimer le quotient réactionnel Q_r et en déduire une équation polynômiale dont la résolution donne la valeur $\alpha_{\text{éq}}$ à l'équilibre.
- 3 - Écrire un programme Python permettant de résoudre cette équation par dichotomie avec une précision de 10^{-6} (prends Pyzo ou Bashton et fais-le vraiment!).
- 4 - Le code écrit à la question précédente donne $\alpha_{\text{éq}} \simeq 0,8$. En déduire la quantité de matière de carbure de silicium solide formée.

Exercice 9 : Vaporeformage du méthane



- Transformation en phase gazeuse ;
- Composition à l'équilibre ;
- Équilibres simultanés.

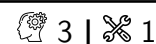
Le vaporeformage est un procédé industriel très utilisé, permettant de produire du dihydrogène à partir de méthane. Il est réalisé à 1100 K sous une pression de 5 bar en faisant réagir le méthane CH_4 avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. Ce procédé est modélisé par deux équilibres qui s'établissent simultanément (toutes les espèces sont gazeuses) :



On raisonne pour $n = 1 \text{ mol}$ de méthane introduite. La quantité de matière de vapeur d'eau introduite dans le réacteur est égale à $3n$. Un échantillon est analysé en sortie du réacteur :

Espèce	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4
Fraction molaire (%)	53,9	29,2	11,2	5,1	0,6

Question : Déterminer le taux d'avancement des deux réactions.

Exercice 10 : Extraction du diiode de la bétadine

▸ Transformation hétérogène.

La bétadine est un antiseptique constitué d'une solution aqueuse contenant du diiode, utilisée pour la désinfection de la peau, par exemple avant une prise de sang ou en cas de plaie ou brûlure légère. Il s'agit plus précisément d'une solution de povidone iodée : un litre de bétadine à 10 % contient 100 g de povidone iodée, susceptible de libérer environ 1 g de diiode. On souhaite extraire le diiode dissous dans un flacon de 125 mL de bétadine à 10 % à l'aide d'un solvant parmi ceux proposés figure 2.

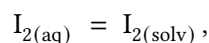
Solvant	Eau	Éthanol CH ₃ CH ₂ OH	Cyclohexane C ₆ H ₁₂	Tétrachlorométhane CCl ₄
Miscibilité avec l'eau	oui	oui	non	non
Densité	1	0,79	0,78	1,59
Solubilité de I ₂ (en g pour 100 g de solution à 25°C)	0,033	21,4	2,7	2,6

Figure 2 – Caractéristiques des différents solvants envisagés pour l'extraction.

1 - La povidone n'a aucun effet pharmacologique : quel peut être son rôle ?

2 - Quel solvant choisir pour l'extraction ?

On réunit dans une ampoule à décanter le contenu du flacon et le solvant extracteur, et on agite vigoureusement. Le diiode aqueux est alors en équilibre avec le diiode solvatoé selon la réaction



dont la constante d'équilibre appelée *coefficient de partage* vaut $K_p \approx 10^3$.

3 - Quel volume de solvant extracteur faut-il utiliser pour extraire 99 % du diiode du flacon ?

Donnée : masse molaire de l'iode $M \approx 125 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rupture d'équilibre

Exercice 11 : Dissociation du carbonate de baryum

▸ Transformation hétérogène ;
▸ Composition d'un système à l'équilibre ;
▸ Rupture d'équilibre.

Le carbonate de baryum BaCO_{3(s)} peut se dissocier spontanément en oxyde de baryum BaO_(s) et en dioxyde de carbone. La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K^\circ = 5 \cdot 10^{-39}$ à 298 K.

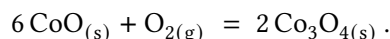
1 - Peut-on conserver du carbonate de baryum à l'air libre, où la pression partielle en CO₂ vaut $3 \cdot 10^{-4}$ bar ?

2 - On enferme une mole de BaCO₃ dans une enceinte de volume V initialement vide, maintenue à 298 K. Étudier l'évolution de la pression dans l'enceinte en fonction de son volume V . Exprimer les éventuelles valeurs remarquables du volume.

Exercice 12 : Oxydation du monoxyde de cobaltinspiré oral banque PT |  3 |  2 | 

- ▷ Composition d'un système à l'équilibre ;
- ▷ Rupture d'équilibre ;
- ▷ Sens d'évolution d'un système chimique.

Le tétraoxyde de tricobalt Co_3O_4 est un intermédiaire important dans la synthèse de cobalt métallique. On l'obtient par chauffage à l'air libre du monoxyde de cobalt selon la réaction d'équation



1 - Exprimer le quotient réactionnel en fonction des grandeurs pertinentes.

On se place dans un premier temps à 850°C , où la constante d'équilibre vaut 0,75. Dans un volume V_0 initialement vide, on introduit 0,3 mol de O_2 et 1 mol de CoO .

2 - Déterminer la pression partielle en dioxygène et les quantités de matière des solides une fois l'équilibre atteint pour $V_0 = 10 \text{ L}$.

3 - Partant des mêmes quantités de matière initiales, montrer que la réaction n'a pas nécessairement lieu. Déterminer la gamme de valeurs du volume V_0 permettant à la réaction d'avoir lieu.

4 - Partant des mêmes quantités de matière initiales, montrer qu'il est possible d'aboutir à une rupture d'équilibre. Déterminer la gamme de valeurs du volume V_0 menant à cette situation.

5 - Représenter graphiquement l'avancement final ξ_F en fonction du volume V_0 de l'enceinte, toujours pour les mêmes quantités de matière. Indiquer les domaines correspondant à l'absence de réaction, à une réaction équilibrée, ou à une rupture d'équilibre.

La réaction se fait industriellement à l'air libre à une température comprise entre 400 et 500°C . À ces températures, la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction est de l'ordre de 10^9 .

6 - Calculer la pression partielle $p_{\text{O}_2, \text{éq}}$ à l'équilibre.

7 - Que vaut la pression partielle en dioxygène dans l'air atmosphérique ? Commenter le choix d'opérer à l'air libre.