

# Chapitre 1

## ■ Équilibres chimiques : les fondements ■

### Les ordres de grandeur utiles

#### Manométrie

Pression atmosphérique	$P_{\text{atm}} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg}$
Masse molaire de l'air	$M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$
Volume molaire des gaz à 0°C et 1 atm	$22,4 \text{ L.mol}^{-1}$
Volume molaire des gaz à 25°C et 1 bar	$24,8 \text{ L.mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

#### Masses molaires

Hydrogène	$1 \text{ g.mol}^{-1}$
Carbone	$12 \text{ g.mol}^{-1}$
Azote	$14 \text{ g.mol}^{-1}$
Oxygène	$16 \text{ g.mol}^{-1}$

#### Conductimétrie

Conductivité de l'eau pure à 25°C	$\sigma = 5,5.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$
Conductivité à 25°C	KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> : 1,288 S.m <sup>-1</sup>
Conductivité ionique molaire limite $\lambda^{\circ}$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> : 35,0 HO <sup>-</sup> : 19,9 Na <sup>+</sup> : 5,0 Cl <sup>-</sup> : 7,6 Mg <sup>2+</sup> : 10,7 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 13,9
Conductivités ioniques molaires limites à retenir	$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} = 35 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$ $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 20 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$ $\lambda_{\text{ion}}^{\circ} =  z_{\text{ion}}  \lambda_{\text{eq.ion}}^{\circ} = 4 \text{ à } 9 \text{ mS.mol}^{-1}.\text{m}^2$

#### Spectrophotométrie UV-visible

Longueur d'onde du visible	$\lambda = 400 \text{ à } 800 \text{ nm}$
UV	proche de 200 à 400 nm lointain de 100 à 200 nm
Coefficient d'absorption molaire	$\varepsilon = 0 \text{ à } 10^6 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$
Largeur d'une cuve	$\ell = 1 \text{ cm}$

## Les énergies

Énergie de liaison covalente	100 – 800 kJ.mol <sup>-1</sup>
Énergie de liaison de Van-der-Waals	1 – 10 kJ.mol <sup>-1</sup>
Énergie de liaison hydrogène	10 – 50 kJ.mol <sup>-1</sup>
Énergie de liaison par nucléon	1 – 9 MeV (moyenne de 8 MeV) 1 eV $\Leftrightarrow$ 1,6.10 <sup>-19</sup> J $\Leftrightarrow$ 96500 J.mol <sup>-1</sup>
Énergie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène	-13,6 eV
Énergie d'ionisation	5 – 20 eV

## Le cours d'abord

### ■ États physiques et transformations de la matière

1. Définir les différents états de la matière : gaz, liquide, solide (cristallin, amorphe, variété allotropique), mésomorphe et plasma.
2. Définir la notion de phase. Les systèmes suivants forment-ils une ou plusieurs phases : l'huile et l'eau ; un mélange de gaz ; l'eau et l'éthanol ; une menthe à l'eau bien agitée ; une menthe à l'eau non agitée dans laquelle le sirop est plus concentré au fond du verre ?
3. Quelles différences y a-t-il entre une transformation physique, chimique et nucléaire ?
4. Donner le diagramme  $(P,T)$  d'équilibre de changement d'état de l'eau et le commenter.
5. Qu'appelle-t-on radioactivité ? Décrire les quatre types de radioactivité  $\alpha, \beta^+, \beta^-$  et  $\gamma$ . Préciser la définition des termes fission et fusion.

### ■ Système physico-chimique et avancement

6. À partir d'une réaction modèle (la combustion du propane) et de concentrations initiales, définir l'avancement d'une réaction puis le taux de conversion par rapport à un réactif. Dans quels cas est-il intéressant de définir un taux de conversion ?
7. Définir la notion de réactif limitant (ou en défaut). Quel est le réactif limitant lorsqu'on introduit 17 g d'ammoniac ( $NH_3$ ) avec 32 g de dioxygène pour former de l'eau et du monoxyde d'azote ( $NO$ ) ? En déduire les masses des différents composés à l'état final en supposant la réaction totale.

8. Préciser les relations qui existent entre la pression partielle d'un constituant, sa concentration, sa fraction molaire et la pression totale, pour un système fermé en phase gazeuse considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits.
9. Donner un exemple de quatre grandeurs intensives définissant un système physico-chimique, puis faire de même avec quatre grandeurs extensives. Rappeler la définition de ces termes.
10. Définir la masse molaire moyenne d'un mélange gazeux, retrouver la valeur de la masse molaire de l'air à partir de sa composition (approximativement 20 % de  $O_2$  et 80 % de  $N_2$ ). Quelle est la masse molaire d'un gaz dont la densité est 3 ?

## ■ Équilibres chimiques

11. Expliciter l'activité chimique d'un constituant physico-chimique dans les différents cas rencontrés.
12. Définir la constante thermodynamique d'équilibre pour l'équation  $0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$  (où les  $\nu_i$  sont les coefficients stoechiométriques algébrisés). Comment prévoir l'évolution d'un système physico-chimique ?
13. En considérant les réactions chimiques suivantes en solution aqueuse :  
 (1)  $A \rightleftharpoons B$  de constante  $K_1^o$  et (2)  $2B \rightleftharpoons C$  de constante  $K_2^o$   
 déterminer les constantes thermodynamiques des équilibres :  
 (3)  $B \rightleftharpoons A$  et (4)  $2A \rightleftharpoons C$

## ■ Méthodes expérimentales

14. Rappeler les lois de Biot, Beer-Lambert et Kohlrausch. Préciser les unités des grandeurs employées dans ces différentes lois.
15. Définir le  $pH$  puis le  $pOH$  dans l'eau. Quelle relation les lie ? Qu'appelle-t-on milieu neutre ? Milieu acide ? Milieu basique ? Comment mesure-t-on expérimentalement le  $pH$  ?

### Conseils à suivre □ Erreurs à éviter

- Attention aux unités des grandeurs physiques employées ; par exemple en polarimétrie les concentrations sont en  $\text{g.mL}^{-1}$ , en manométrie l'unité légale de pression est le Pascal (Pa). Pour éviter de se perdre dans les changements d'unités, il est intéressant d'écrire des rapports de grandeurs afin d'obtenir des termes adimensionnés ; par exemple écrire  $P/P_0$  permet d'utiliser n'importe quelle unité à condition de garder la même pour  $P$  et  $P_0$ . Si cela n'est pas

possible, il faut veiller à utiliser les unités fondamentales du système international ; par exemple :  $PV = nRT$  ; pression  $P$  en Pa ; volume  $V$  en  $\text{m}^3$  ; quantité de matière  $n$  en mol ; température  $T$  en K ;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- Les méthodes expérimentales reposent sur des lois linéaires, il n'est donc pas indispensable de connaître la valeur des différentes constantes (ex. polarimétrie  $[\alpha_0]$ , spectrophotométrie  $\epsilon(\lambda)$  ou conductimétrie  $\lambda_i^0$ ) puisque ces dernières peuvent disparaître en utilisant des rapports adimensionnés.
- Il est conseillé de travailler avec des avancements dont la dimension est la même que celle de la grandeur physique utilisée pour décrire les conditions initiales (quantité de matière  $n_0$  : avancement  $\xi$  en mole ; concentration  $c_0$  : avancement volumique  $x$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- Si la composition du système est donnée par les quantités de matière, il est intéressant de paramétrer l'avancement de la réaction avec l'avancement molaire  $\xi$  (grandeur extensive). Dans le cas où les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, il est plus commode d'utiliser le taux d'avancement  $\tau$  ou de dissociation  $\alpha$  (grandeurs intensives).
- Dans l'étude des équilibres en phase gazeuse, il est impératif de considérer la quantité totale de gaz :  $n_{\text{g}}$  qui intervient dans l'expression des pressions partielles :  $(P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{g}}} P)$  est donc dans l'expression de la constante d'équilibre.
- Lors de la détermination numérique de l'avancement de la réaction, vérifier la cohérence de la valeur donnée par la calculatrice. Le résultat peut être négatif, cela signifie que la réaction évolue en fait dans le sens indirect. En revanche, il ne peut pas conduire à des quantités de matière négatives.
- La composition molaire (en nombre de molécules) de l'air est habituellement prise égale à  $4/5^{\text{ème}}$  de diazote et  $1/5^{\text{ème}}$  de dioxygène.
- Généralement  $K^o \gg 1$  implique un état d'équilibre fortement déplacé vers les produits et  $K^o \ll 1$  suppose que l'état d'équilibre est plutôt en faveur des réactifs, néanmoins seule la comparaison de la constante thermodynamique  $K^o$  avec le quotient réactionnel  $Q$  permet de conclure. Par exemple l'hydrolyse de l'ATP (voir question 37.) présente une constante  $K^o = 6,5 \cdot 10^{-2}$  mais avec le choix des concentrations initiales (et surtout le  $pH$ ), le système évolue quantitativement dans le sens des produits.
- Dans le cas de réactions faisant intervenir une espèce solide, on ne peut écrire la condition d'équilibre  $K^o = Q$  que si le solide est réellement présent même en quantité infime.

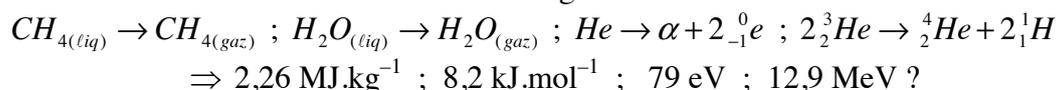
- Les bilans de matières en solution peuvent directement être effectués en concentration. Dans le cas où des espèces solides interviennent, il peut être préférable d'utiliser un bilan molaire. Dans le cas où des phases de volumes différents interviennent, il faut impérativement effectuer un bilan en termes de quantité de matière.

## Applications directes du cours

### ■ États physiques et transformations de la matière

16. Le Soleil, principalement constitué d'hydrogène, a une masse de  $2 \cdot 10^{30}$  kg et on estime qu'une fraction de 10 % de cette masse, située au coeur du Soleil, est assez chaude ( $T = 15 \cdot 10^6$  K) pour subir la fusion nucléaire :  $4 {}_1^1\text{H} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + 2 {}_1^0\text{e}^+ + 2\gamma$ , libérant une puissance de  $4 \cdot 10^{26}$  W. Estimer la durée de vie du Soleil. On donne les masses molaires :  $M_{\text{H}} = 1,0078 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{He}} = 4,0026 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

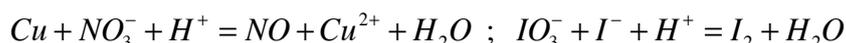
17. Associer les réactions suivantes à leur énergie :



Préciser s'il s'agit d'une énergie libérée par la réaction ou nécessaire à sa réalisation.

### ■ Avancement d'une réaction

18. Équilibrer les réactions suivantes :  $\text{MnSO}_4 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$



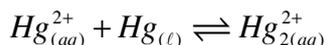
19. On étudie la réaction suivante :  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  dans un réacteur fermé. À l'instant initial, le système a la composition suivante : 0,5 mole de NO ; 0,7 mole de  $\text{O}_2$  ; 0,2 mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Quel est le réactif limitant ? Au bout d'un temps  $t$ , il reste 0,3 mole de NO. Quel est l'avancement  $\xi$  de la réaction atteint à ce temps ? Quel est le taux de conversion (de transformation)  $\tau$  du réactif limitant ? Quelles quantités de  $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  sont présentes dans le système à ce moment ? À quelle valeur de l'avancement  $\xi$  correspond le taux d'avancement  $\tau = 90 \%$  ?

20. Au fond d'une bouteille fermée de 1 litre, il reste 100 mL de vin à  $12^\circ$  (soit 12 g d'éthanol pur). En s'oxydant, l'éthanol se transforme en acide acétique (vinaigre) selon la réaction  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$ . La quantité d'air enfermé dans la bouteille est-elle suffisante pour permettre l'oxydation de la totalité de l'alcool ?

21. On s'intéresse à la réaction  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  en phase gazeuse. Exprimer la pression  $P$  à un instant  $t$  en fonction de la pression initiale  $P_0$  et du taux de décomposition  $\alpha$ .

## ■ Équilibres chimiques en solution

22. Les ions mercure (II)  $Hg^{2+}$  peuvent réagir avec le mercure  $Hg$  pour donner des ions mercure (I)  $Hg_2^{2+}$  selon la réaction chimique de constante  $K^o = 91$  à  $25^\circ C$  :



Le mercure, seul métal liquide à  $25^\circ C$ , n'est pas soluble dans l'eau.

Comment évolue un système obtenu en mélangeant du mercure liquide en excès avec 40,0 mL d'une solution de chlorure de mercure (I) à  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 10,0 mL d'une solution de chlorure de mercure (II) à  $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ? Déterminer la composition finale de la solution.

23. Lors d'un effort, le muscle puise son énergie dans la transformation du glucose en pyruvate durant le processus de glycolyse. En présence de suffisamment de dioxygène dans la cellule, le pyruvate peut être oxydé en  $CO_2$  et  $H_2O$  pour libérer encore plus d'énergie. Dans des conditions extrêmes, le sang n'est plus capable de fournir suffisamment de dioxygène et le muscle produit alors du lactate selon :



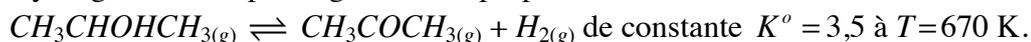
Dans la cellule les concentrations sont les suivantes : à  $pH=7$  (tamponné) : *Pyruvate*  $380 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , *NADH*  $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , *Lactate*  $3700 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , *NAD<sup>+</sup>*  $540 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Comment évolue le système ? Déterminer les concentrations à l'équilibre.

## ■ Équilibres chimiques en phase gazeuse

24. On étudie l'équilibre :  $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$  à une température  $T$ . Le mélange initial est équimolaire en  $HCl$  et  $O_2$ . La pression totale est fixée à 1 bar. Soit  $\tau$  le rapport de la quantité de matière (exprimée en moles) de  $HCl$  disparu à l'équilibre sur la quantité de matière (exprimée en moles) de  $HCl$  initial. On mesure  $\tau = 0,8$ . Exprimer la constante d'équilibre  $K^o(T)$  en fonction de  $\tau$  et la calculer.

25. On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation :  $2FeCl_3 \rightleftharpoons Fe_2Cl_6$  à  $T_1 = 700 \text{ K}$  sous la pression standard. La densité du mélange gazeux vaut  $d = 10,5$  à l'équilibre. Sachant qu'initialement la densité de  $FeCl_3$  vaut  $d_0 = 5,6$ , calculer la constante d'équilibre à  $T_1$ .

26. L'une des méthodes de synthèse industrielle de la propanone consiste à réaliser la déshydrogénation en phase gazeuse du propan-2-ol selon la réaction bilan :



Industriellement, la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur solide à la température  $T$  et sous une pression totale  $P = 2 \text{ bar}$ . Calculer les pressions partielles

à l'équilibre des différents gaz sachant que l'on part de propan-2-ol pur. Quelle est l'influence du catalyseur sur la position d'équilibre ?

27. Pour la réaction  $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ ,  $K^o$  vaut 0,31 à 1500 K et 1,28 à 900 K. Comment évolue un système contenant une mole de  $CO$ , une mole d'eau, une mole de dihydrogène et une mole de dioxyde de carbone  $CO_2$  sous un bar à 1500 K puis à 900 K ? Quel est l'état final du système qui contient initialement une mole de monoxyde de carbone et une mole d'eau à 1500 K sous une pression de 1 bar ? Comment est modifié l'état d'équilibre si, toutes choses égales par ailleurs, on modifie la pression  $P$  ?

28. On effectue l'équilibre de Deacon :  $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ . Le mélange initial est équimolaire en  $HCl$  et  $O_2$ . La pression totale est fixée à 1 bar.

La constante d'équilibre vérifie la relation :  $\ln K^o(T) = \frac{13600}{T} - 15,5$ .

Calculer le taux de conversion  $\tau$  de la réaction à 700 K sous 1 bar. Sous 1 bar, à quelle température obtient-on un taux de conversion de 99 % ?

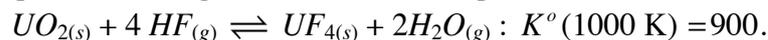
## Questions de réflexion □ Chimie pratique

29. Sur une bouteille d'eau l'étiquette indique : « L'eau oxygénée stabilisée à 110 volumes contient environ 30 % en poids de peroxyde d'hydrogène et est susceptible de dégager environ 110 fois son volume de dioxygène gazeux dans les conditions normales de température (273 K) et pression (1,013 bar) ». Déterminer la concentration en  $H_2O_2$  et le pourcentage précis en masse sachant que la densité de la solution est 1,114.

30. En passant du gaz butane au gaz de ville (principalement du méthane), il est nécessaire de changer les gicleurs en augmentant leur diamètre. Expliquer. Quel avantage présente le gaz de ville par rapport au butane en termes de sécurité ?

31. Quelques spéléologues utilisent encore des lampes à acétylène (éthyne  $C_2H_2$ ) ; le combustible est obtenu par action du carbure de calcium ( $C_2Ca$ ) sur l'eau. Cette réaction est totale et forme également de l'hydroxyde de calcium. Sachant qu'une heure de spéléologie nécessite 8 L de gaz à 0°C et 1 atm, déterminer les masses de carbure de calcium et d'eau nécessaires ( $M_{Ca} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

32. On étudie l'équilibre hétérogène suivant, à la température de 1000 K :



On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de  $HF$  et 1 mole de  $UO_2$ . Déterminer la composition finale du système. Quelle est la composition du système lorsque, dans les mêmes conditions, on mélange 1 mole de  $HF$  et 0,1 mole de  $UO_2$  ?

### 33. Solution de Pb(II)

- a) On souhaite préparer une solution aqueuse de concentration  $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ . Le laboratoire dispose de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  solide, d'une fiole jaugée de 500 mL, d'un bécher gradué de 250 mL et d'une pissette d'eau distillée. Quelle quantité de nitrate de plomb doit-on peser ? Décrire la suite des opérations à effectuer pour obtenir la solution souhaitée.
- b) On veut mesurer le  $pH$  de la solution obtenue. On dispose d'un pH-mètre/mV-mètre électronique et de la série d'électrodes suivantes : électrode d'argent, électrode au calomel saturée, électrode standard à hydrogène, électrode de platine, électrode de plomb, électrode de verre simple. Quelles sont les deux électrodes qui permettront cette mesure ?
- c) On acidifie la solution, sans dilution notable, avec un acide fort concentré. Quel acide est-il naturel d'utiliser ?

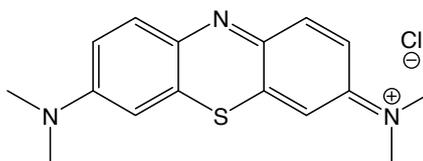
Données : Masse molaire de  $Pb(NO_3)_2$  :  $331,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .

34. Donner des exemples montrant que la radioactivité est présente dans notre vie quotidienne.

## Exercices

### 35. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ci-contre) ou chlorure de méthylthioninium trihydraté (de formule  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3(H_2O)$  et de masse molaire moléculaire  $373,90 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est un composé organique utilisé en médecine ou comme colorant. Il est présent dans le collyre gouttes bleues® sous forme d'hydroxyde de méthylthioninium ( $301,35 \text{ g.mol}^{-1}$ ).



- a) Justifier brièvement le fait que cette molécule soit colorée.
- b) À partir d'une solution mère de bleu de méthylène de concentration massique  $c_0 = 5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ , on réalise une échelle de teintes constituée par 10,0 mL de chaque solution fille suivante :

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6
Concentration massique ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Quelle est la verrerie adaptée à la réalisation de dilutions ? S'agit-il de verrerie *ex* ou *in situ* ?

- c) À l'aide du spectrophotomètre, on réalise le spectre d'absorption du bleu méthylène de concentration  $c_0 = 35,0 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , ci-dessous :