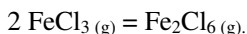


# Jour n°1

## Exercice 1.1

Toutes filières

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  :



La réaction se déroule sous une pression totale constante :  $P_{\text{totale}} = 2 P^\circ = 2 \text{ bar}$ .

À la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 20,8$ .

Initialement, le système, maintenu à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$  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.

- 1) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $P^\circ$ .
- 2) Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $P_{\text{totale}}$ , de  $P^\circ$  et de  $n_{\text{totale}}$ . Déterminer la valeur  $Q_{r,i}$ , à l'instant initial.
- 3) Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? 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  $750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer (III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $P = 2 P^\circ$ . On désigne par  $\xi$  l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du taux de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  (noté  $\alpha$ ) défini comme le rapport entre la quantité de  $\text{FeCl}_3$  dimérisé sur la quantité initiale de  $\text{FeCl}_3$ , en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

On peut déterminer expérimentalement la valeur des constantes d'équilibre par mesure de la densité du mélange réactionnel à l'équilibre.

- 5) Exprimer la masse molaire du mélange en fonction du taux de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  et en déduire une relation entre la densité du mélange réactionnel mesurée à une température  $T$  et  $\alpha$  à cette même température. Calculer la valeur de  $K^\circ$  si on mesure une densité de  $10,0$  pour le mélange réactionnel.

*Données :*

- Tous les gaz sont supposés parfaits.
- Masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$M(\text{Fe}) = 55,85 ; M(\text{O}) = 16 ; M(\text{C}) = 12 ; M(\text{Cl}) = 35,5 ; M(\text{air}) : 29$$

1) Comment appelle-t-on le changement d'état au cours duquel un composé passe directement de l'état solide à l'état vapeur ?

On introduit dans un récipient indéformable de volume  $V_0 = 50$  L, initialement vide, une masse  $m_0 = 0,50$  g de diiode solide.

2) La température du récipient est maintenue égale à  $30^\circ\text{C}$ . En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus, la masse de diiode sous forme vapeur et la masse de diiode sous forme solide.

3) La température du récipient est maintenue égale à  $50^\circ\text{C}$ . En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus, la masse de diiode sous forme vapeur, la masse de diiode sous forme solide et la pression à l'intérieur du récipient.

*Données :*

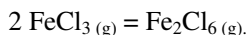
- *Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; I : 127.*
- *Dans le domaine de l'étude, la vapeur de diiode se comporte comme un gaz parfait.*
- *Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .*
- *Le volume occupé par la phase solide est négligeable devant celui occupé par la phase vapeur.*
- *Pression de vapeur du diiode à l'équilibre solide-vapeur (pression de vapeur saturante) :*

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	30	50
$P^{sat}$ (Pa)	62,5	287

*La pression de vapeur saturante d'un composé (ou tension de vapeur) est la pression qui règne au-dessus du composé liquide ou solide pur lorsqu'il est à l'équilibre avec sa vapeur.*

Énoncé

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  :



La réaction se déroule sous une pression totale constante :  $P_{\text{totale}} = 2 P^\circ = 2 \text{ bar}$ .

À la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 20,8$ .

Initialement, le système, maintenu à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$  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.

- 1) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $P^\circ$ .
- 2) Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $P_{\text{totale}}$ , de  $P^\circ$  et de  $n_{\text{totale}}$ . Déterminer la valeur  $Q_{r,i}$ , à l'instant initial.
- 3) Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? 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  $750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer (III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $P = 2 P^\circ$ . On désigne par  $\xi$  l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du taux de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  (noté  $\alpha$ ) défini comme le rapport entre la quantité de  $\text{FeCl}_3$  dimérisé sur la quantité initiale de  $\text{FeCl}_3$ , en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

On peut déterminer expérimentalement la valeur des constantes d'équilibre par mesure de la densité du mélange réactionnel à l'équilibre.

- 5) Exprimer la masse molaire du mélange en fonction du taux de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  et en déduire une relation entre la densité du mélange réactionnel mesurée à une température  $T$  et  $\alpha$  à cette même température. Calculer la valeur de  $K^\circ$  si on mesure une densité de  $10,0$  pour le mélange réactionnel.

*Données :*

- Tous les gaz sont supposés parfaits.
- Masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$M(\text{Fe}) = 55,85 ; M(\text{O}) = 16 ; M(\text{C}) = 12 ; M(\text{Cl}) = 35,5 ; M(\text{air}) : 29$$

## Analyse stratégique de l'énoncé

Il s'agit d'un exercice traitant du chapitre sur la description des systèmes, et plus particulièrement des transformations chimiques.

1) On nous demande de relier la constante d'équilibre avec les pressions partielles.

↪ Il suffit d'appliquer la relation de Guldberg et Waage.

2) Attention : le quotient de réaction n'est pas égal à la constante d'équilibre de manière générale.

↪ Il faut relier les pressions partielles avec les quantités de matières.

3) Il s'agit de déterminer le sens d'évolution spontané du système : évolue-t-il vers la droite (vers la formation des produits), vers la gauche (vers les réactifs), ou bien n'évolue-t-il plus (équilibre) ?

↪ Cela nécessite de comparer  $Q_r$  avec  $K^\circ$ .

4) Le taux de transformation a été étudié en cours. On nous rappelle ici sa définition et il nous est demandé de le déterminer.

↪ Il est indispensable de traduire mathématiquement cette définition et de faire un tableau d'avancement avant d'appliquer la relation de Guldberg et Waage pour répondre à cette question.

5) On veut une relation entre la densité du mélange et  $\alpha$ .

↪ Il s'agit de la question la plus difficile de l'exercice. Il faut faire le lien entre les fractions molaires et la masse molaire du mélange, puis relier la masse molaire du mélange avec la densité de ce même mélange.

## Corrigé

1) Tous les constituants sont gazeux. Leur activité est donc égale au rapport de leur pression partielle sur la pression standard :  $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ .

D'après la relation de Guldberg et Waage, nous pouvons donc écrire :

$$K^\circ = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}^{\text{éq}} \times P^\circ}{P_{\text{FeCl}_3}^{\text{éq}}^2}$$

Vérifiez bien que la constante d'équilibre est sans dimension : les puissances des pressions doivent être les mêmes au numérateur et au dénominateur.

2) Par définition du quotient réactionnel :  $Q_r = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times P^\circ}{P_{\text{FeCl}_3}^2}$ .

Or, Pour un gaz parfait :  $P_i = x_{i,g} \times P_{\text{tot}} = \frac{n_{i,g}}{n_{\text{tot},g}} P_{\text{tot}}$ .

$n_{i,g}$  représente la quantité de matière du constituant  $i$  dans la phase gazeuse ;

$n_{\text{tot,g}}$  représente la quantité de matière totale dans la phase gazeuse (ici  $n_{\text{tot,g}} = n_{\text{totale}}$ ).

Attention, la quantité de matière totale dans la phase étudiée n'est pas toujours égale à la quantité de matière totale dans le système et ne se conserve pas toujours.

$$\text{D'où : } \quad Q_r = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times n_{\text{totale}} \times P^\circ}{P_{\text{tot}} \times n_{\text{FeCl}_3}^2}$$

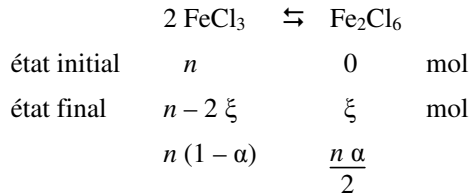
Initialement :  $n_{\text{FeCl}_3} = n_1$  ;  $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = 0$  ;  $n_{\text{totale}} = 2 n_1$  ;  $P_{\text{tot}} = 2 P^\circ$

$$Q_{r,i} = \frac{n_1 \times 0 \times 2 n_1 \times P^\circ}{2 \times P^\circ \times n_1^2} = 0$$

3) Le quotient de réaction est différent de la constante d'équilibre ( $K^\circ = 20,8$  à la température  $T_2$ ), le système n'est donc pas à l'équilibre.

Le quotient de réaction étant inférieur à  $K^\circ$ , le système évolue dans le sens direct.

4) Pour déterminer la valeur de  $\alpha$  à l'équilibre, on commence par faire un tableau d'avancement :



La quantité de  $\text{FeCl}_3$  dimérisé est égale à  $2 \xi$ . Par définition de  $\alpha$ , nous pouvons alors relier  $\alpha$  avec l'avancement  $\xi$  :

$$\alpha = \frac{2 \xi}{n} \quad \text{ou encore : } \xi = \frac{n \alpha}{2}$$

On détermine ensuite  $\alpha$  à l'équilibre grâce à la relation de Guldberg et Waage :

$$K^\circ = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{éq}} \times P^\circ}{P_{\text{FeCl}_3, \text{éq}}^2} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{éq}} \times n_{\text{tot,éq}} \times P^\circ}{P_{\text{éq}} \times n_{\text{FeCl}_3, \text{éq}}^2}$$

D'après le tableau d'avancement, la quantité de matière totale dans la phase gazeuse vaut :  $n_{\text{tot,éq}} = n \left(1 - \frac{\alpha_{\text{éq}}}{2}\right)$ .

$$\text{Finalement : } \quad K^\circ = \frac{n \times \frac{\alpha_{\text{éq}}}{2} \times n \times \left(1 - \frac{\alpha_{\text{éq}}}{2}\right)}{n^2 \times (1 - \alpha_{\text{éq}})^2 \times 2} = \frac{\alpha_{\text{éq}} \times (2 - \alpha_{\text{éq}})}{(1 - \alpha_{\text{éq}})^2 \times 8}$$

D'après l'énoncé,  $K^\circ = 20,8$  à la température  $T = T_2$  :

$$20,8 = \frac{\alpha_{\text{éq}} \times (2 - \alpha_{\text{éq}})}{(1 - \alpha_{\text{éq}})^2} \times 8.$$

La résolution de cette équation du second degré conduit à :  $\alpha_{\text{éq}} = 0,922$ .

5) La fraction molaire d'un constituant  $i$  dans la phase gazeuse est définie par :

$$x_{i,g} = \frac{n_{i,g}}{n_{\text{tot},g}}$$

Appliqué à  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , cela donne :

$$x_{\text{FeCl}_3} = \frac{n(1-\alpha)}{n_{\text{tot},g}} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\frac{\alpha}{2})}; \quad x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{n\alpha}{2 \times n_{\text{tot},g}} = \frac{n\alpha}{2n(1-\frac{\alpha}{2})}$$

La masse molaire du mélange est égale à la somme des masses molaires des constituants du mélange pondérées par leurs proportions respectives :

$$M_{\text{mélange}} = x_{\text{FeCl}_3} \times M_{\text{FeCl}_3} + x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = x_{\text{FeCl}_3} \times M_{\text{FeCl}_3} + x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times 2 \times M_{\text{FeCl}_3}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{mélange}} &= \frac{n(1-\alpha)}{n_{\text{tot}}} \times M_{\text{FeCl}_3} + \frac{n\alpha}{2 \times n_{\text{tot}}} \times 2 \times M_{\text{FeCl}_3} \\ &= \left( \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\frac{\alpha}{2})} + \frac{n\alpha}{n(1-\frac{\alpha}{2})} \right) \times M_{\text{FeCl}_3} \\ &= \left( \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}} + \frac{\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}} \right) \times M_{\text{FeCl}_3} = \frac{2}{2-\alpha} \times M_{\text{FeCl}_3} \end{aligned}$$

$$\text{Or } M_{\text{FeCl}_3} = 55,85 + 3 \times 35,5 = 162,4 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$\Rightarrow \boxed{M_{\text{mélange}} = \frac{2}{2-\alpha} \times 162,4}$$

La densité du mélange est définie comme le rapport entre la masse volumique du mélange et celle de l'air :

$$d = \frac{\rho_{\text{mélange}}}{\rho_{\text{air}}}.$$

Attention : la densité est définie comme le rapport de la masse volumique du composé sur la masse volumique de l'eau uniquement lorsque le composé est solide ou liquide.

Étant donné que tous les gaz parfaits possèdent le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température, et que les deux gaz sont dans le même volume, la relation devient :

$$d = \frac{M_{\text{mélange}}}{M_{\text{air}}} = \frac{2}{2-\alpha} \times \frac{162,4}{29} \Rightarrow d = \frac{11,2}{2-\alpha}$$

ou encore :

$$\alpha = 2 - \frac{11,2}{d}$$

Pour  $d = 10,0$ , on trouve :  $\alpha = 0,88$ , soit :

$$K = \frac{\alpha \times (2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2 \times 8} = \frac{0,88 \times 1,12}{0,12^2 \times 8}$$

$$K = 8,6$$

### Techniques à mémoriser

♡ Il faut se souvenir que le sens d'évolution spontané du système se détermine en comparant la valeur du quotient réactionnel avec celle de la constante d'équilibre à la température étudiée :

si  $Q_r < K$ , le système va évoluer vers la droite ;

si  $Q_r > K$ , le système va évoluer vers la gauche.

#### Commentaire du professeur

La prévision du sens d'évolution spontané d'un système lors d'une réaction chimique sera à nouveau étudiée en deuxième année à l'aide d'une grandeur qui sera introduite à cette occasion (l'affinité chimique).

♡ Il faut se souvenir que pour déterminer un rendement (ou un avancement, ou un taux de transformation) à l'équilibre, il faut faire un tableau d'avancement puis appliquer la relation de Guldberg et Waage.

#### Commentaire du professeur

Attention à bien préciser que les grandeurs mises en jeu (pressions partielles ici) dans l'écriture de la relation de Guldberg et Waage sont celles qui correspondent à l'équilibre ( $a_{i,\text{éq}} \neq a_i$  de façon générale).

Énoncé

1) Comment appelle-t-on le changement d'état au cours duquel un composé passe directement de l'état solide à l'état vapeur ?

On introduit dans un récipient indéformable de volume  $V_0 = 50$  L, initialement vide, une masse  $m_0 = 0,50$  g de diiode solide.

2) La température du récipient est maintenue égale à  $30^\circ\text{C}$ . En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus, la masse de diiode sous forme vapeur et la masse de diiode sous forme solide.

3) La température du récipient est maintenue égale à  $50^\circ\text{C}$ . En justifiant vos réponses, déterminer, quand le système n'évolue plus, la masse de diiode sous forme vapeur, la masse de diiode sous forme solide et la pression à l'intérieur du récipient.

*Données :*

- *Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $C = 12$  ;  $H = 1$  ;  $O = 16$  ;  $I : 127$ .*
- *Dans le domaine de l'étude, la vapeur de diiode se comporte comme un gaz parfait.*
- *Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .*
- *Le volume occupé par la phase solide est négligeable devant celui occupé par la phase vapeur.*
- *Pression de vapeur du diiode à l'équilibre solide-vapeur (pression de vapeur saturante) :*

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	30	50
$P^{sat}$ (Pa)	62,5	287

*La pression de vapeur saturante d'un composé (ou tension de vapeur) est la pression qui règne au-dessus du composé liquide ou solide pur lorsqu'il est à l'équilibre avec sa vapeur.*

Analyse stratégique de l'énoncé

Dans cet exercice on étudie une transformation physique du diiode.

1) On demande juste le nom de la transformation.

↪ C'est du cours, mais il faut quand même faire une phrase lors de la rédaction de la réponse.

2) Il s'agit de déterminer des masses (ce qui revient à déterminer des quantités de matière) lorsque le système n'évolue plus.

↪ La première chose à faire est de déterminer si l'équilibre est atteint ou non.