

24
JOURS

pour préparer son entrée
en 2^e année de prépa

CHIMIE

de la **SUP** à la **SPÉ**

- Un planning optimisé de révisions
- Une sélection d'exercices les plus représentatifs de la Sup
- Les énoncés décryptés afin d'évaluer les points critiques
- Des corrigés détaillés avec les commentaires du professeur
- Les méthodes et formules à retenir

Isabelle **CHEMIN**
Alexandre **CHEMIN**



CHIMIE

de la **SUP** à la **SPÉ**

24 JOURS

pour préparer son entrée en 2^e année de prépa

collection dirigée par Karine Beurpère

CHIMIE

de la **SUP** à la **SPÉ**

Alexandre CHEMIN

*Professeur agrégé en classe de PC et PCSI
au Prytanée national militaire de La Flèche*

Isabelle CHEMIN

*Professeur agrégée
au lycée d'Estournelles de Constant de La Flèche*



Dans la collection 24 jours
dirigée par Karine Beaurpère

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits
sur www.editions-ellipses.fr



ISBN 9782340-053236
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2019
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Présentation de la collection

Réussir son entrée en Spé nécessite une bonne organisation, notamment durant les vacances d'été précédant cette rentrée.

Seuls durant l'été, les étudiants doivent souvent faire face aux deux grandes interrogations suivantes :

- quels exercices travailler pour être sûr d'avoir revu l'intégralité du programme de Sup ?

- quelle méthode efficace utiliser pour bien travailler ces différents exercices ?

Il est à noter que la première question relève d'une double problématique, à la fois qualitative mais aussi quantitative.

J'ai donc conçu cette collection pour répondre à ces deux questions.

Tout d'abord, chaque ouvrage de la collection, dédié à une matière précise, donne naissance à l'étude de 24 sujets, et **24 sujets seulement**. Les auteurs de la collection ont **méticuleusement sélectionné** ces 24 sujets afin de **garantir des révisions efficaces de l'ensemble du programme de Sup**. De plus, pour optimiser encore davantage la qualité des révisions, les auteurs ont agencé ces 24 sujets de façon très réfléchie, de sorte qu'un même thème soit revu plusieurs fois à des moments bien différents.

Ensuite, chaque ouvrage propose la même **approche très méthodique**. On se base sur 24 séances de travail réparties sur l'été : ces 24 séances doivent être prévues dès le début de l'été. Durant chaque séance, l'étudiant doit chercher, seul, un sujet complet puis il consacre la fin de cette séance à une analyse minutieuse de tout l'ensemble du corrigé.

Les **24 sujets** sont toujours organisés de la façon suivante :

- une **présentation du sujet** ;

- une **analyse stratégique de l'énoncé** ;

- un **corrigé très détaillé**, de telle sorte que la solution soit comprise de tous les étudiants ;

- des **techniques à mémoriser** ;

- un **formulaire** lié à l'exercice ;

- des **commentaires pertinents**.

Bien évidemment, il est tout à fait possible de travailler méthodiquement avec les ouvrages de cette collection plus régulièrement **tout au long de l'année de Sup** (en utilisant notamment les nombreux tableaux récapitulatifs des exercices). Travailler ainsi est donc l'assurance de se préparer très sérieusement à bien aborder la Spé et les concours.

Alors, bon vent vers la réussite !

Karine Beurpère

Sommaire

Présentation du manuel	5
Conseils.....	9
Tableaux récapitulatifs des exercices	13
Jour n°1	17
Corrigé 1.1.....	20
Corrigé 1.2.....	25
Jour n°2	29
Corrigé 2.1.....	32
Corrigé 2.2.....	36
Jour n°3	41
Corrigé 3.1.....	44
Corrigé 3.2.....	48
Jour n°4	51
Corrigé 4.1.....	54
Corrigé 4.2.....	57
Jour n°5	61
Corrigé 5.1.....	64
Corrigé 5.2.....	68
Jour n°6	71
Corrigé 6.1.....	74
Corrigé 6.2.....	78
Jour n°7	81
Corrigé 7.1.....	84
Corrigé 7.2.....	88
Jour n°8	91
Corrigé 8.1.....	94
Corrigé 8.2.....	98
Jour n°9	101
Corrigé 9.1.....	105
Corrigé 9.2.....	108
Jour n°10	111
Corrigé 10.1.....	114
Corrigé 10.2.....	117
Jour n°11	119
Corrigé 11.1.....	123
Corrigé 11.2.....	129

Jour n°12	131
Corrigé 12.1.....	134
Corrigé 12.2.....	138
Jour n°13	141
Corrigé 13.1.....	145
Corrigé 13.2.....	149
Jour n°14	153
Corrigé 14.1.....	156
Corrigé 14.2.....	161
Jour n°15	165
Corrigé 15.1.....	168
Corrigé 15.2.....	171
Jour n°16	175
Corrigé 16.1.....	178
Corrigé 16.2.....	181
Jour n°17	183
Corrigé 17.1.....	186
Corrigé 17.2.....	189
Jour n°18	191
Corrigé 18.1.....	196
Corrigé 18.2.....	200
Jour n°19	205
Corrigé 19.1.....	208
Corrigé 19.2.....	211
Jour n°20	215
Corrigé 20.1.....	218
Corrigé 20.2.....	223
Jour n°21	227
Corrigé 21.1.....	233
Corrigé 21.2.....	239
Jour n°22	243
Corrigé 22.1.....	247
Corrigé 22.2.....	251
Jour n°23	255
Corrigé 23.1.....	258
Corrigé 23.2.....	263
Jour n°24	267
Corrigé 24.1.....	270
Corrigé 24.2.....	273
Index	279

Présentation du manuel

Ce manuel a pour but de vous préparer à l'entrée en deuxième année de CPGE (classes de MP, PC, PSI, PT, TPC et BCPST2) et, à plus long terme, aux écrits des concours présentés en fin de deuxième année (qui portent sur les deux années de classes préparatoires comme il l'est régulièrement rappelé dans les rapports des différents concours) :

« Des remarques d'ordre général et malheureusement identiques aux années précédentes peuvent être appelées afin d'améliorer la préparation des candidats :

* Les épreuves du concours portent sur les programmes de la **première et la deuxième année**. On constate que les notions de première année sont les plus mal traitées. »

Le concept du livre

L'originalité de ce manuel provient de la préparation méthodique à réaliser durant les deux mois d'été qui séparent la fin de la première année de classes préparatoires (MPSI, PTSI, PCSI, TPC1 ou BCPST1) de la deuxième année.

Le principe est le suivant.

On se base sur 4 semaines de révision, à raison de 6 jours de travail par semaine et d'une séance de travail par jour et par matière. Durant cette séance, vous devrez réfléchir sur un sujet, puis vous ferez une analyse minutieuse de tout l'ensemble du « corrigé ».

Concrètement, cela signifie que vous devrez suivre, jour après jour, le planning qui vous est proposé ici. Le premier jour de révision, vous vous attaquerez au « Jour n°1 », le deuxième jour, au « Jour n°2 »,... jusqu'au « Jour n°24 ».

La sélection des sujets proposés ici résulte d'un travail réfléchi. En effet, ces sujets, extraits de problèmes posés aux concours des grandes écoles, ont été choisis de telle sorte que vos révisions vous permettent d'aborder (presque) tous les thèmes du programme ainsi que les questions les plus classiques posées aux concours.

Si vous suivez le planning proposé, vous aurez revu efficacement l'intégralité du programme (excepté pour les élèves de BCPST pour lesquels quelques parties du programme ne sont pas abordées ici) en ayant travaillé sur des sujets variés.

Chaque exercice est centré sur un thème spécifique du programme, et ces thèmes sont abordés dans l'ordre du programme paru au bulletin officiel.

Cela présente plusieurs avantages. D'une part vous pourrez assimiler petit à petit, thème par thème, les nombreuses notions vues au cours de l'année. D'autre part, cela permettra de choisir de réviser en ciblant un thème particulier, soit parce que vous savez que vous avez des difficultés dans ce domaine, soit parce que vous voulez approfondir vos révisions au cours de l'année (préparation d'un devoir, d'une khôlle,...).

Cela présente néanmoins un inconvénient car il ne faut pas oublier qu'en classes préparatoires, la masse d'informations reçues, de connaissances et de savoir-faire à acquérir est telle que seul un travail de fond régulier et soutenu tout au long de l'année permet de réussir. Il est donc très important de voir et de revoir les mêmes notions régulièrement dans l'année car on a tendance naturellement à mettre en place un apprentissage à court terme où les notions nouvelles viennent remplacer et occulter les anciennes.

Chaque élève pourra ainsi utiliser ce livre comme il le souhaite : pendant les deux mois d'été pour préparer l'entrée en deuxième année, pendant l'année scolaire de la première année pour approfondir les révisions, ou pendant l'année scolaire de la deuxième année pour revoir des notions qui ne sont pas reprises en deuxième année (cinétique par exemple).

L'organisation du livre

Au début de l'ouvrage, vous trouverez des tableaux récapitulatifs des différents thèmes abordés dans les exercices. Cela permet de trouver rapidement un exercice en accord avec un thème particulier que l'on souhaiterait réviser en dehors du programme de révision des 24 jours.

L'objectif de cet ouvrage est de s'adresser à tous les élèves de première année de CPGE, ce qui implique de distinguer un certain nombre de sujets selon les filières car les programmes de PCSI, TPC1 et BCPST1 contiennent une large part de chimie organique que l'on ne retrouve pas dans les programmes de MPSI et PTSI.

Pour chaque jour de révision, une première page comporte donc deux sujets à travailler. Un premier sujet qui concerne tous les élèves (exceptés certains exercices qui ne pourront pas être traités par les élèves de BCPST1), tandis que le deuxième sujet peut comporter certaines notions que seuls les élèves de PCSI, TPC1 ou BCPST1 auront abordées en cours. Dans ce cas, cela sera clairement indiqué en début d'énoncé.

Les pages qui suivent sont consacrées à la correction des exercices et se découpent selon les quatre parties suivantes.

Énoncé

L'énoncé de l'exercice est redonné afin de faciliter la compréhension de l'analyse à venir. Cela évite en effet de revenir en arrière pour relire l'énoncé.

On commence par préciser le public auquel s'adresse l'exercice et le niveau de l'exercice. Le codage du niveau est le suivant :

- ♣ exercice facile qu'il faut savoir traiter sans trop de difficulté ;
- ♣♣ exercice de niveau moyen pouvant comporter des questions un peu délicates ;
- ♣♣♣ exercice comportant des questions particulièrement difficiles.

Le codage du public destinataire est également précisé en en-tête de l'énoncé.

Analyse stratégique de l'énoncé

Cette partie commence par présenter l'objet du problème étudié.

Puis l'analyse de l'énoncé se fait question par question. Il s'agit alors de comprendre la question posée et de voir comment démarrer efficacement sur cette question.

Il est bon de commencer par lire cette partie avant de lire le corrigé « technique » qui va suivre afin de bien analyser les processus conduisant à la solution à venir.

↳ Une conclusion vient ensuite mettre en avant l'essentiel de cette question.

Corrigé

Ce corrigé est très détaillé afin de permettre une compréhension rapide. Il est aussi agrémenté de remarques sur les erreurs qu'il faut absolument éviter et de commentaires provenant des rapports de jurys.

Techniques à mémoriser

Puisque ce qu'il faut retenir d'un exercice, ce sont avant tout les techniques qui ont été utilisées au cours de cet exercice, cette partie liste l'ensemble des techniques à mémoriser issues de l'exercice étudié.

C'est pourquoi cette partie est construite avec une succession de phrases commençant par :

♡ Il faut se souvenir...

On pourra trouver ici des extraits de rapports de jurys. Ces extraits sont extrêmement importants car ils mettent en avant ce qui est véritablement attendu au concours.

Pour la plupart d'entre vous, plusieurs passages sur une même notion sont nécessaires avant l'assimilation complète de cette notion. C'est pourquoi ce livre comporte plusieurs fois les mêmes commentaires de jurys, les mêmes techniques à retenir... Plus on pratique, plus on est à l'aise face à toutes les situations.

À la fin de l'ouvrage, un index permet une recherche par mot clé et ainsi de retrouver rapidement le ou les exercices qui traite(nt) telle ou telle notion que vous souhaitez réviser.

Conseils

Quelques conseils pour bien utiliser ce livre

Dans votre programmation de révision, vous devrez chaque jour, nous l'avons dit, travailler sur le ou les problèmes du jour.

Le temps de réflexion sur chaque exercice dépend du niveau de l'élève et certains exercices sont un peu plus longs que d'autres. La majorité des exercices nécessite moins d'une heure pour un élève moyen, mais certains excellents élèves mettront peut-être moins de 30 minutes, tandis que d'autres, qui ont besoin de plus de temps pour assimiler les notions, y passeront plus d'une heure. Ce qui est important, c'est de travailler à son rythme et de travailler par soi-même (**sans regarder le corrigé dans un premier temps**).

Une fois ce temps écoulé, vous serez alors amené à consulter le corrigé, pendant une durée que nous n'avons pas précisée.

N'hésitez pas à passer le temps qu'il faudra sur le corrigé : l'analyse d'un corrigé est une chose délicate que les élèves ont tendance à négliger.

Bien sûr, la tentation est grande d'aller directement voir la réponse, soit parce que l'on a su faire l'exercice et que l'on veut contrôler qu'on ne s'est pas trompé, soit parce qu'on n'a pas su faire l'exercice et que l'on veut simplement savoir comment le résoudre.

Dans le premier cas, le premier réflexe est de survoler les explications et de se focaliser sur le résultat final. Le risque est alors de ne pas avoir donné les bonnes explications, ou les bonnes justifications, et de ne pas s'en rendre compte. On peut, en effet, obtenir un résultat juste, avec des arguments faux ! Prenez donc le temps de bien analyser les justifications et la rédaction dans le corrigé.

Dans le deuxième cas, il faudra passer un peu plus de temps à l'analyse du corrigé, et surtout faire un travail de recherche personnel en plusieurs étapes.

Commencez par lire l'analyse stratégique de l'énoncé, cela vous permettra peut-être de démarrer en vous mettant sur la voie. Si c'est le cas, fermez votre livre et replongez-vous dans l'exercice. Vous pourrez alors, dans un deuxième temps, lire le corrigé et le comparer avec votre travail.

Si, malgré la lecture de l'analyse stratégique, vous ne voyez toujours pas comment aborder l'exercice, essayez de procéder étape par étape en faisant toujours ce va-et-vient entre votre travail personnel, et le corrigé. Il faut à tout prix bannir l'attitude qui consiste à dire : « Ah oui, c'est évident, bien sûr,... ». Rien n'est évident, et il est toujours bon de refaire le calcul, la démonstration, ou le mécanisme, par soi-même, car c'est là que l'on prend la mesure des difficultés !

L'analyse du corrigé vous prendra donc plus ou moins de temps en fonction de vos connaissances et de vos acquis, mais il faut quand même compter au moins 30 minutes.

Pour les élèves de MPSI/PTSI, dont le programme en chimie est moins conséquent, vous aurez ainsi 24 exercices à traiter (1 par jour) qui couvriront l'ensemble de votre programme.

Pour les élèves de PCSI / TPC1, les excellents étudiants auront le temps d'aborder, s'ils le souhaitent, deux exercices par jour, soit 48 exercices qui auront couvert l'ensemble du programme.

Ceux qui sont moins à l'aise prendront plus de temps et ne feront qu'une partie des 48 exercices (ils pourront alors sélectionner les thèmes abordés) et termineront les autres pendant l'année de maths spé. Ce sera là un bon moyen de revoir certains thèmes.

Quelques conseils sur la rédaction de vos réponses

Rappelez-vous qu'une part non négligeable de la note écrite est réservée à la présentation de votre copie.

Rapport du jury 2015

Enfin, un nombre non négligeable de points (15 sur un total de 250) sont attribués aux copies pour lesquelles la présentation, la rédaction, le respect des règles élémentaires de grammaire et la justification complète aux réponses sont soignés.

De façon générale, il est rappelé aux futurs candidats les points suivants auxquels sont particulièrement attentifs les correcteurs :

- présentation et lisibilité des copies, orthographe et construction grammaticale correctes, utilisation non abusive de correcteurs ;
- respecter les notations et la numérotation des questions du sujet ;
- rédaction et justification des réponses à partir des notions présentées en cours ;
- applications numériques (même en l'absence de calculatrices !), unités...

Il faut faciliter le travail du correcteur qui, même inconsciemment, aura tendance à vous pénaliser ou non en cas d'hésitation sur l'attribution des points (si votre réponse est partiellement juste ou incomplète) selon les efforts que vous avez produits lors de la rédaction et la présentation.

Rapport du jury 2014

Le jury rappelle que le soin apporté à la rédaction est important. Les copies barbouillées de correcteur, les résultats ni encadrés, ni soulignés sont forcément pénalisants.

Rapport du jury 2007

Les copies doivent être correctement rédigées et présentées. De trop nombreuses copies présentent un niveau d'orthographe (voire un registre de langage) très faible, peu compatible avec des fonctions ultérieures de cadres !

Les réponses doivent impérativement être justifiées. Cela signifie qu'il faut donner un argument qui explique votre réponse, sans pour autant que cette justification soit excessivement longue. Il faut donc trouver le bon compromis entre concision et précision.

Rapport du jury 2008

Comme les années précédentes, le jury tient à rappeler aux candidats qu'une réponse sans justification n'est pas satisfaisante. A titre d'exemple, pour une question du style « Est-il nécessaire de mesurer avec une grande précision la masse de soude ? », une réponse par « oui » ou « non » sans autre commentaire n'est pas satisfaisante.

Rapport du jury 2009

Il était rappelé dans l'en-tête du sujet que « toute démonstration illisible ou incompréhensible serait considérée comme fautive. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, la précision et la concision de la rédaction ». Malgré cet avertissement, la présentation des copies est très variable, certaines s'apparentant à des brouillons. Le niveau d'orthographe et parfois du langage est très faible. Les réponses doivent être justifiées et rédigées, les résultats essentiels mis en évidence.

Rapport du jury 2015

Toutes les réponses non justifiées n'ont pas été prises en compte.

Rapport du jury 2007

Les explications et les justifications des résultats doivent être suffisantes mais pas excessives. Ainsi, il est conseillé aux candidats de marquer sur leur copie ce qui est pertinent pour la question posée, mais surtout pas de déverser sur cette copie un tas d'informations plus ou moins en rapport avec le sujet, et en laissant à l'examineur le soin de faire lui-même le tri.

Il est également important de ne pas utiliser vos propres notations, mais celles employées dans l'énoncé.

Rapport du jury 2015

Les notations utilisées dans le texte doivent être respectées ainsi que les consignes données.

Rapport du jury 2016

De façon générale, il est rappelé aux futurs candidats les points suivants auxquels sont particulièrement attentifs les correcteurs :

- présentation et lisibilité des copies, orthographe et construction grammaticale correctes, utilisation non abusive de correcteurs ;
- respecter les notations et la numérotation des questions du sujet ;
- rédaction et justification des réponses à partir des notions présentées en cours.

Les applications numériques ne doivent pas être négligées. Il faut s'entraîner à les faire sans erreur de calcul, en donnant un nombre de chiffres significatifs adéquats, et surtout en précisant les unités de la grandeur.

Rapport du jury 2014

Le jury rappelle également le caractère indispensable des unités et l'importance du respect des chiffres significatifs pour chaque résultat numérique.

Rapport du jury 2007

Les résultats numériques doivent être donnés en précisant l'unité (un résultat numérique sans unité est nul et non avenu), et en employant un nombre de chiffres significatifs compatibles avec la précision des données. Rappelons également que les résultats numériques sont attendus sous forme de nombres en écriture décimale, accompagnés si nécessaire d'une puissance de dix, c'est-à-dire tels que pourrait les montrer l'affichage numérique d'un appareil.

Enfin, pensez à avoir un regard critique sur vos résultats numériques : ne sont-ils pas aberrants compte tenu de votre expérience personnelle ? Sont-ils en accord avec ce qui est dit dans l'énoncé ? Que traduit ce résultat du point de vue chimique ou physique ?

Rapport du jury 2014

Les applications numériques sont aussi importantes que les expressions littérales. Il est également apprécié de commenter les valeurs numériques obtenues (réactions quantitatives, lentes...).

Rapport du jury 2007

Il est judicieux de contrôler que les ordres de grandeur des résultats obtenus ne sont pas aberrants !

Tout ce qui a été rappelé ici vous a sans aucun doute déjà été dit et redit. On constate cependant chaque année que certains élèves mettent plus longtemps que d'autre à prendre ces habitudes, souvent par ce qu'ils ne mesurent pas l'importance de la forme, quand ils ne voient que l'importance du fond (avoir la réponse à la question posée). À vous donc, de vous forcer à acquérir ces reflexes qui feront peut-être la différence le jour du concours. Et pour cela, il faut pratiquer encore et encore...

Bon courage !

Tableaux récapitulatifs des exercices

Tableau récapitulatif des exercices de chimie inorganique

	Description d'un système	Cinétique	Classification périodique	Molécules et solvants	Cristaux
Exercice 1.1	•				
Exercice 1.2	•				
Exercice 2.1	•				
Exercice 2.2		•			
Exercice 3.1		•			
Exercice 3.2		•			
Exercice 4.1		•			
Exercice 4.2		•			
Exercice 5.1		•			
Exercice 5.2		•			
Exercice 6.1			•		
Exercice 6.2				•	
Exercice 7.1			•	•	
Exercice 8.1			•	•	
Exercice 9.1				•	
Exercice 9.2				•	
Exercice 10.1				•	
Exercice 11.1					•
Exercice 12.1					•
Exercice 13.1					•
Exercice 14.1					•

Tableau récapitulatif des exercices en **solution aqueuses**

	Oxydo-réduction	Acide-base	Complexation - précipitation	$E = f(\text{pH})$
Exercice 15.1		•		
Exercice 15.2		•		
Exercice 16.1			•	
Exercice 16.2			•	
Exercice 17.1			•	
Exercice 17.2			•	
Exercice 18.1	•			
Exercice 18.2				•
Exercice 19.1			•	
Exercice 20.1	•			
Exercice 21.1				•
Exercice 22.1				•
Exercice 23.1			•	
Exercice 24.1			•	

Tableau récapitulatif des exercices de **chimie organique**

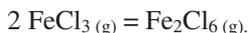
	Stéréochimie	IR- RMN	Mécanismes (S _N et A _N)	Activation - protection	Redox
Exercice 8.2	•				
Exercice 10.2	•				
Exercice 11.2	•	•			
Exercice 12.2			•		
Exercice 13.2		•	•		
Exercice 14.2		•	•	•	•
Exercice 19.2			•	•	
Exercice 20.2				•	•
Exercice 21.2		•	•	•	•
Exercice 22.2			•	•	
Exercice 23.2	•		•	•	•
Exercice 24.2		•	•	•	•

Jour n°1

Exercice 1.1

Toutes filières

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de 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 FeCl_3 et n_1 moles de Fe_2Cl_6 .

Soit n_{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° .
- 2) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{totale} , de P° et de n_{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 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 ξ l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du taux de dimérisation de FeCl_3 (noté α) défini comme le rapport entre la quantité de FeCl_3 dimérisé sur la quantité initiale de 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 FeCl_3 et en déduire une relation entre la densité du mélange réactionnel mesurée à une température T et α à cette même température. Calculer la valeur de K° 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°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°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 :

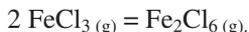
- *Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; I : 127.*
- *Dans le domaine de l'étude, la vapeur de diiode se comporte comme un gaz parfait.*
- *Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.*
- *Le volume occupé par la phase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

θ ($^\circ\text{C}$)	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 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 FeCl_3 et n_1 moles de Fe_2Cl_6 .

Soit n_{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° .
- 2) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{totale} , de P° et de n_{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 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 ξ l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du taux de dimérisation de FeCl_3 (noté α) défini comme le rapport entre la quantité de FeCl_3 dimérisé sur la quantité initiale de 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 FeCl_3 et en déduire une relation entre la densité du mélange réactionnel mesurée à une température T et α à cette même température. Calculer la valeur de K° 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° .

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 α .

↪ 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.

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

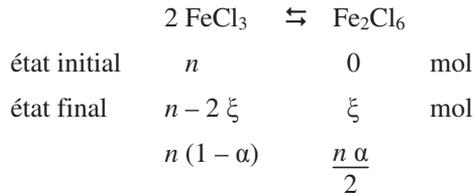
Initialement : $n_{\text{FeCl}_3} = n_1$; $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_1$; $n_{\text{totale}} = 2 n_1$; $P_{\text{tot}} = 2 P^\circ$

$$Q_{r,i} = \frac{n_1 \times 2 n_1 \times P^\circ}{2 \times P^\circ \times n_1^2} = 1$$

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° , le système évolue dans le sens direct.

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



La quantité de FeCl_3 dimérisé est égale à 2ξ . Par définition de α , nous pouvons alors relier α avec l'avancement ξ :

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

On détermine ensuite α 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 FeCl_3 et Fe_2Cl_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°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°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) :*

θ ($^\circ\text{C}$)	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.

3) Même analyse que pour la question précédente.

↪ Si l'on nous repose le même type de question, on peut s'attendre à ce que la réponse soit différente cette fois-ci.

Corrigé

1) La transformation du solide en gaz s'appelle la sublimation.

2) On commence par déterminer si l'équilibre est atteint ou non. Si l'équilibre est atteint, la pression du système est égale à la pression de vapeur saturante du diiode, puisque le système ne contient que du diiode (solide ou gazeux).

La quantité de matière du diiode gazeux formée à l'équilibre est reliée à P_{sat} par la relation des gaz parfaits :

$$n_{\text{tot gaz}} = \frac{P_{\text{tot}} \times V}{R T}$$

$n_{\text{tot,gaz}}$ représente la quantité de matière totale dans le mélange gazeux. Ici, le mélange gazeux est uniquement constitué de diiode gazeux : $n_{\text{tot,gaz}} = n_{\text{I}_2,\text{gaz}}$

V représente le volume du système gazeux : $V = 50.10^{-3} \text{ m}^3$

P_{tot} représente la pression totale du mélange gazeux. Ici, il s'agit de la pression partielle en diiode puisque c'est la seule espèce gazeuse : $P_{\text{tot}} = P_{\text{I}_2}$. De plus, si l'équilibre est atteint, $P_{\text{I}_2} = P_{\text{sat}}$.

D'après les données, à $T = 30^\circ\text{C}$, $P_{\text{sat}} = 62,5 \text{ Pa}$.

On en déduit :

$$n_{\text{I}_2,\text{gaz}, \text{éq}} = \frac{62,5 \times 50.10^{-3}}{8,314 \times 303,15} = 1,2.10^{-3} \text{ mol}$$

Attention aux unités dans la relation des gaz parfaits :

- la pression est en Pa (et non en bar) ;
- le volume est en m^3 (et non en L) ;
- la température est en K (et non en $^\circ\text{C}$).

Conclusion, si l'équilibre est atteint, il se vaporise $n_{\text{I}_2,\text{gaz}, \text{éq}} = 1,2.10^{-3} \text{ mol}$.

Il faut donc avoir introduit au moins cette quantité pour que l'équilibre soit atteint.

Or, on a placé au départ, $m_0 = 0,50 \text{ g}$ de diiode solide soit :

$$n_0 = \frac{m_0}{M(\text{I}_2)} = \frac{0,50}{2 \times 127} = 2,0.10^{-3} \text{ mol de diiode.}$$

La quantité initiale de diiode solide est supérieure à la quantité de diiode gazeux formé à l'équilibre. **L'équilibre est donc bien atteint.**

Finalement la masse de diiode gazeux est égale à :

$$m(I_2,g) = n_{I_2,gaz} \times M(I_2) = 1,2 \times 10^{-3} \times (2 \times 126,90)$$

$$\boxed{m(I_2,g) = 0,31 \text{ g}}$$

La masse de diiode solide s'obtient en écrivant la conservation du diiode :

$$m(I_2,s) = m_o - m(I_2,g) = 0,50 - 0,31 = 0,19 \text{ g}$$

$$\boxed{m(I_2,s) = 0,19 \text{ g}}$$

3) À 50°C, si l'on suppose qu'il y a équilibre comme précédemment, on obtient :

$$n_{I_2,gaz} = \frac{P_{sat} \times V}{R T} = \frac{287 \times 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 323,15} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol,}$$

puisque cette fois-ci, la pression de vapeur saturante en I_2 vaut 287 Pa (on est maintenant à $T = 50^\circ\text{C}$).

Or on n'a placé initialement que $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de diiode solide. Il n'y a donc pas suffisamment de diiode solide pour atteindre l'équilibre. Par conséquent tout le solide s'est sublimé en gaz.

Finalement :

$$\boxed{m(I_2,g) = m_o = 0,5 \text{ g}} \quad \text{et} \quad \boxed{m(I_2,s) = 0 \text{ g}}$$

La pression ne sera pas égale à la pression à l'équilibre. On calcule cette pression à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{n_o R T}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times 323,15}{50 \cdot 10^{-3}}$$

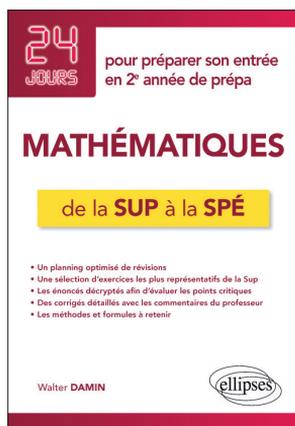
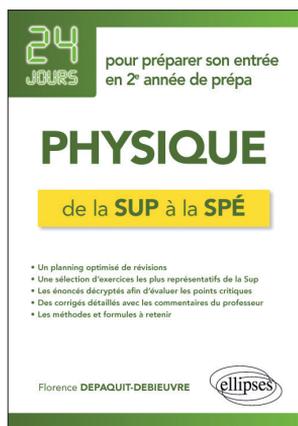
$$\boxed{P = 1,1 \cdot 10^2 \text{ Pa}}$$

Le résultat d'une division est donné avec le même nombre de chiffres significatifs que dans le nombre qui en comporte le moins.

La collection « 24 jours pour préparer son entrée en 2^e année de prépa » vous assure des révisions solides entre la Sup et la Spé grâce au planning de travail fourni par les auteurs expérimentés. Ce planning est fondé sur 24 séances de travail permettant de balayer le programme de Sup. Durant chaque séance, vous vous exercez sur un sujet puis vous vous consacrez à une analyse minutieuse de tout l'ensemble du corrigé (analyse de l'énoncé, corrigé détaillé, techniques à mémoriser, formulaire et nombreux extraits des rapports de jurys).

Cette collection vous permet donc, dès la fin de la Sup, de vous préparer efficacement aux concours d'entrée dans les Grandes Écoles.

Dans la même collection



www.editions-ellipses.fr

