

TD n°1

TM1 Évolution thermodynamique d'un système

Exercice 1 : quelques calculs usuels autour du Destop®

On rappelle que le Destop est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (soude)
Retrouver les valeurs de la masse volumique μ du Destop ainsi que sa concentration massique en soude c_m à partir des indications suivantes :

densité : $d = 1,23$

contient 20% en masse de soude dont la masse molaire est $M = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 : mélange initial

Indiquer si le mélange initial est stoechiométrique ; dans le cas contraire, identifier le réactif limitant :

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ état initial : 2 mol de N_2 et 3 mol de H_2
b) $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$ état initial : 0,2 mol de Cu et 0,2 mol de Ag^+
c) $3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) + 4 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + 4 \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
état initial : 0,60 mol de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ et 0,80 mol de MnO_4^-

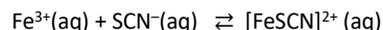
Exercice 3 : constante d'équilibre

- Écrire l'expression des constantes d'équilibre des réactions suivantes :
 - $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{s})$
 - $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$
 - $2 \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
- Quel nom porte la constante d'équilibre associée à la dernière équation ?

Exercice 4 : calcul des concentrations initiales et sens d'évolution spontanée

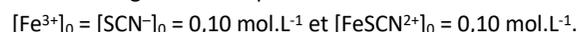
L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions ferrique Fe^{3+} en solution aqueuse.

La réaction conduit à la formation d'un ion complexe rouge de formule $[\text{FeSCN}]^{2+}$:



La valeur de sa constante d'équilibre à 25°C est : $K^0 = 160$.

- Quelles sont les concentrations initiales en ions ferrique Fe^{3+} et en ions thiocyanate (notées $[\text{Fe}^{3+}]_0$ et $[\text{SCN}^-]_0$) quand on mélange $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration en soluté apporté $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$) de concentration en soluté apporté $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
- On considère un autre mélange initial tel que :



Prévoir le sens d'évolution du système

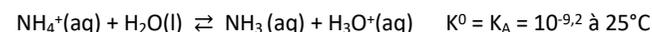
- Même question pour un mélange dont les concentrations initiales sont



Exercice 5 : pH d'une solution d'acide faible

- Déterminer la composition à l'équilibre d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration en soluté apporté $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

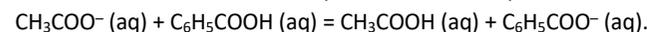
On considère que la transformation est modélisée par une seule réaction chimique symbolisée par l'équation :



- En déduire le pH de la solution. On rappelle : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Exercice 6 : réaction acido-basique

On étudie la transformation modélisée par la réaction d'équation :



- A partir des constantes d'acidité des couples acido-basiques mis en jeu, calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Données : $K_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = K_{A1} = 10^{-4,7}$; $K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = K_{A2} = 10^{-4,2}$

- On mélange quatre solutions de même volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ d'éthanoate de sodium, de benzoate de sodium, d'acide éthanoïque et d'acide benzoïque chacune à $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avant le mélange.

- Déterminer dans quel sens évolue le système ainsi réalisé.
- Déterminer l'avancement volumique à l'état final. Calculer le taux d'avancement final.

Exercice 7 : coloré ou pas ?

L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions ferrique Fe^{3+} en solution aqueuse.

La réaction conduit à la formation d'un ion complexe rouge de formule FeSCN^{2+} :



On dissout $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{FeCl}_3(\text{s})$ et $n_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{KSCN}(\text{s})$ dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau. Les solides sont entièrement dissous.

La solution est-elle colorée, sachant que la couleur du complexe est perceptible à l'œil si sa concentration est supérieure à $c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Exercice 8 : totalement dissout ou pas ?

On dissout 500 mg de chlorure de fer (II) dans de l'eau pour obtenir une solution de 100 mL.

L'équation de dissolution est la suivante : $\text{FeCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ avec $K = 524$ à 10°C .

Donnée : $M(\text{FeCl}_2(\text{s})) = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Déterminer la quantité de chlorure de fer(II) à l'état initial.
- En supposant que le système évolue vers un état d'équilibre chimique, calculer l'avancement final dans cet état. Conclure quant à la validité de l'hypothèse.
- Déterminer la composition du système dans l'état final.

Exercice 9 : précipite ou pas ?

A un litre de fluorure de sodium de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 1 mL de nitrate de strontium de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de précipitation qui peut se produire est :



1. Calculer les concentrations apportées (concentrations dans le mélange avant réaction).
2. Calculer le quotient réactionnel dans l'état initial et prévoir le sens d'évolution du système.
3. Déterminer la composition du système dans l'état final.
4. Même question en remplaçant la solution de fluorure de sodium par une solution à $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 10 : équilibre gazeux

On introduit 12,5 mmol de tétraoxyde de diazote $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ dans un récipient de volume $V = 1 \text{ L}$, à la température $T = 298 \text{ K}$.

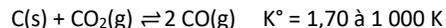
Il se produit une dissociation partielle modélisée par la réaction d'équation : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Sachant que la pression totale finale dans le récipient est égale à 0,39 bar, calculer l'avancement final ξ_f de la réaction.
2. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K.

Exercice 11 : équilibre avec des gaz, à pression constante

On étudie la réaction symbolisée par l'équation :



On mélange, à 1 000 K, sous pression totale constante égale à 1,0 bar : 0,050 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, 0,010 mol de $\text{CO}(\text{g})$ et un excès de carbone solide.

1. Dans quel sens évolue le système ?
2. Pourquoi peut-on affirmer que l'état final est un état d'équilibre ?
3. Déterminer la composition du mélange gazeux à l'équilibre et préciser la pression partielle de chacun des gaz.
4. Quelle est la quantité de matière minimale de C(s) à introduire pour que l'état final soit un état d'équilibre ?

Exercice 12 : solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau

L'acide benzoïque est un solide dont la dissolution dans l'eau est modélisée par la réaction d'équation : $\text{PhCOOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PhCOOH}(\text{aq}) \quad K^\circ = 0,028 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

En déduire la masse maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau à 25°C.

Donnée : masse molaire de l'acide benzoïque $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

Aide : imaginez une solution saturée, c'est à dire préparée avec suffisamment de solide pour qu'il ne soit pas totalement dissout.

Exercice 13 : détermination conductimétrique du pKa

La conductivité d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $\sigma = 0,92 \text{ mS.cm}^{-1}$. En déduire le $\text{p}K_A$ du couple acido-basique HF/ F^- .

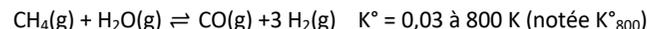
Rappel : $\text{p}K_A = -\log K_A$

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C

	H_3O^+	HO^-	F^-
$\lambda \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$349,85 \cdot 10^{-4}$	$198,5 \cdot 10^{-4}$	$55,4 \cdot 10^{-4}$

Exercice 14 : optimisation d'un procédé chimique

Le dihydrogène est synthétisé par réaction entre le méthane et l'eau en phase gazeuse. La transformation qui se produit est modélisée par la réaction d'équation :



1. Influence de la température et de la pression.

Cette réaction est réalisée dans un réacteur à la température $T = 800 \text{ K}$.

- a) Quelle est la valeur du quotient de réaction quand l'équilibre est atteint ?

Une fois l'équilibre atteint, on élève la température dans le réacteur à 1 200 K; la constante d'équilibre vaut alors $K^\circ_{1200} = 760$.

- b) Quel est l'effet de l'élévation de la température sur le sens d'évolution du système ?

Une fois l'équilibre atteint, on augmente la pression totale p dans l'enceinte, à température constante.

- c) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction des fractions molaires, de la pression totale dans l'enceinte p et de la pression standard p° ; en déduire l'effet d'une augmentation de pression sur la valeur de Q_r
- d) Dans quel sens évolue le système suite à cette élévation de pression ?
- e) Expliquer pourquoi cette synthèse industrielle se fait à haute température et sous une pression modérée.

2. Influence de la composition du mélange sous p et T constants.

Après avoir donné l'expression de Q_r en fonction des quantités de matière de chacun des gaz, de la quantité totale de gaz n_{tot} , de p et p° , indiquer l'effet des modifications suivantes sur l'état d'équilibre, à pression et température constants :

- a) ajout de $\text{N}_2(\text{g})$, constituant inerte (c'est à dire qui n'intervient pas dans l'équation de la réaction)
- b) ajout de $\text{CH}_4(\text{g})$