

Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 1 : Étude des systèmes siège d'une transformation chimique

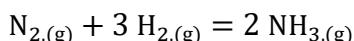


Exercices d'application

1

Signification des nombres stoechiométriques

On considère le système physico-chimique, dans lequel on mélange 50 moles de diazote $N_{2,(g)}$ et 5 moles de dihydrogène $H_{2,(g)}$. On voit apparaître de l'ammoniac $NH_{3,(g)}$ modélisée par l'équation de la réaction :

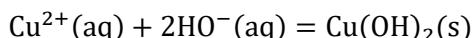


Donner les relations entre la quantité de matière formée de $NH_{3,(g)}$ et les quantités de matières consommées de $N_{2,(g)}$ et de $H_{2,(g)}$.

2

Détermination du réactif limitant

On étudie un système physico-chimique dans lequel se déroule la réaction d'équation :



Les quantités initiales sont :

$$n_0(Cu^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n_0(HO^-) = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Déterminer l'avancement maximal que l'on obtiendrait si la réaction était totale, ainsi que le réactif limitant.

3

Combustions

Lors de la combustion complète d'un hydrocarbure ou d'un alcool, le combustible réagit avec le comburant (le dioxygène de l'air) pour former du dioxyde de carbone et de l'eau.

1. Combustion de l'éthanol

1.1. Écrire l'équation de réaction modélisant la combustion de l'éthanol.

Si la quantité de comburant est insuffisante, c'est-à-dire si le dioxygène est introduit en défaut, la combustion sera incomplète : les produits de la réaction de combustion seront différents, on formera du monoxyde de carbone (gaz toxique) et du carbone solide.

1.2. On fait brûler deux moles d'éthanol en présence de huit moles de dioxygène. Justifiez que la combustion puisse être complète.

2. Émission de dioxyde de carbone

On modélise l'essence, mélange d'hydrocarbures, par son constituant majoritaire, l'octane. Une voiture consommant un volume $V = 7,0 \text{ L}$ d'essence pour 100 km consomme

une quantité de matière d'octane $n = 0,43 \text{ mol par km}$. La combustion est complète et totale.

Estimer la quantité de matière puis la masse de dioxyde de carbone produit par kilomètre parcouru par la voiture étudiée.

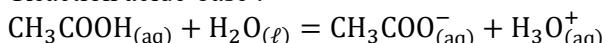
Donnée : $M(CO_2) = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$

4

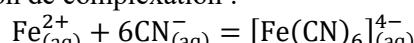
Quotient de réaction

Pour chacune des équations de réaction ci-dessous, donner la définition du quotient de réaction en fonction des différentes expressions des activités des constituants physico-chimiques (à développer en fonction des concentrations et/ou pressions partielles).

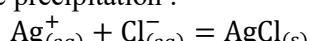
1. Réaction acide-base :



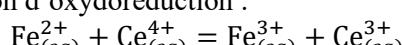
2. Réaction de complexation :



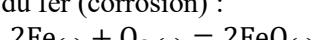
3. Réaction de précipitation :



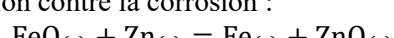
4. Réaction d'oxydoréduction :



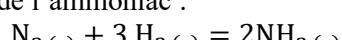
5. Oxydation du fer (corrosion) :



6. Protection contre la corrosion :



7. Synthèse de l'ammoniac :

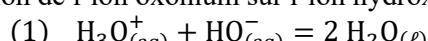


5

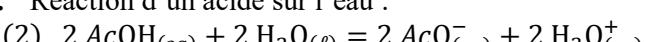
Constante d'équilibre calculée à partir d'autres constantes

Donner l'expression et calculer numériquement les constantes standard des réactions proposées à partir des constantes standard répertoriées dans les données. ($Ac-$: groupe acétyle $CH_3C(=O)-$)

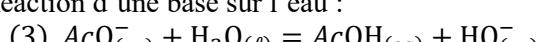
1. Réaction de l'ion oxonium sur l'ion hydroxyde :



2. Réaction d'un acide sur l'eau :

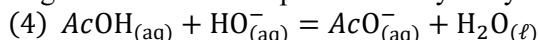


3. Réaction d'une base sur l'eau :

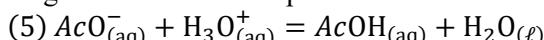


La constante associée, note K_b , s'appelle la constante de basicité du couple acide-base.

4. Dosage d'un acide faible par les ions hydroxyde :

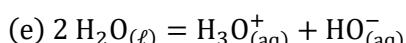


5. Dosage d'une base faible par les ions oxonium :

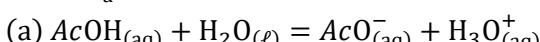


Données : constantes standard de réaction à 298 K :

- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$



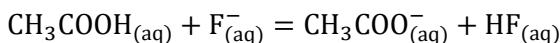
- Constante d'acidité du couple acide acétique/ion acétate : $K_a = 10^{-4,8}$



6

Détermination de l'état d'équilibre d'un système physico-chimique en solution aqueuse

En solution aqueuse, on s'intéresse à la réaction d'équation :



La constante standard d'équilibre est égale à $K^\circ = 10^{-1,6}$

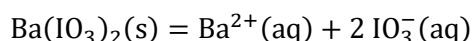
Déterminer le sens d'évolution puis la composition dans l'état final pour les situations initiales suivantes :

1. On mélange de l'acide éthanoïque et du fluorure de potassium, on obtient une solution pour laquelle les concentrations introduites valent $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$.
2. On mélange à l'état initial de l'acide éthanoïque, de l'éthanoate de sodium, du fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique, on obtient une solution pour laquelle les concentrations introduites valent toutes $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

7

Solubilité d'un sel

L'iode de baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ est un solide moyennement soluble dans l'eau. La réaction de sa dissolution a pour équation :



Dont la constante standard de réaction vaut $K^\circ = 10^{-8,8}$ à 25 °C.

1. Dissolution du solide

Dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'eau, on introduit une quantité de matière n_0 d'iode de baryum.

- 1.1. Que vaut le quotient de réaction avant la dissolution ? En déduire le sens d'évolution du système.
- 1.2. Calculer les quantités de matière des différentes espèces à l'état final dans les deux cas suivants : $n_0^1 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n_0^2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et interpréter en termes d'équilibre chimique les résultats précédents

2. Solubilité

- 2.1. Calculer pour quelle valeur minimale de n_0 , qu'on notera n_0^{\min} la solution est à l'équilibre chimique (c'est-à-dire en présence de solide).
- 2.2. Tracer l'allure de la courbe $[\text{Ba}^{2+}]$ en fonction de n_0 à l'équilibre thermodynamique.
- 2.3. On appelle solubilité s d'un sel, la quantité de matière maximale de ce solide qu'on peut dissoudre dans un litre de solution. Son unité usuelle est donc la mole par litre. Calculer la solubilité de l'iode de baryum dans l'eau.

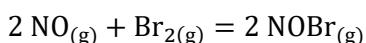


Exercices d'entraînement

8

Synthèse du bromure de nitrosoyle

On s'intéresse à la transformation chimique en phase gazeuse modélisée par la réaction d'équation :



On introduit dans un récipient initialement vide, de volume constant $V = 2,000 \text{ L}$, de l'oxyde d'azote NO jusqu'à la pression $p_1 = 6000 \text{ Pa}$ à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $p_2 = 8220 \text{ Pa}$.

Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

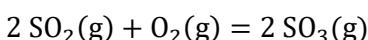
Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g.mol}^{-1}$

- En analysant la pression finale, déterminer l'avancement ξ_{eq} de la réaction à l'équilibre (on s'aidera des données pour calculer numériquement les quantités de matière nécessaires de manière intermédiaire)
- En déduire la constante d'équilibre (expression littérale et application numérique) de la réaction à la température T_2 .
- Après avoir attendu l'équilibre précédent, on augmente le volume du récipient. Dans quel sens évolue le système ?

9

Synthèse du trioxyde de soufre

Le trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$ est le précurseur de la synthèse de l'acide sulfurique principalement utilisé dans l'industrie des engrains phosphatés. Industriellement, le trioxyde de soufre est synthétisé par oxydation du dioxyde de soufre selon la réaction d'équation :



Dont la constante standard d'équilibre est $K^\circ = 8,1 \cdot 10^3$ à 740 K.

Dans une enceinte de volume fixe, de pression p fixée, et à la température de 740 K, on introduit initialement des quantités de matière n_1 de dioxyde de soufre et $5n_1$ d'air (constitué à 20 % de dioxygène).

- Quel est le réactif limitant dans ce mélange ?
- On souhaite obtenir un rendement $r = 90 \%$ en trioxyde de soufre à l'équilibre thermodynamique. En déduire les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre en fonction de n_1 et de r .

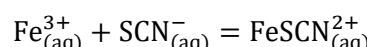
- Exprimer les pressions partielles de chaque gaz (diazote compris) en fonction de r et p .
- Calculer p pour obtenir le rendement r et faire l'application numérique.

10

Réaction de formation d'un complexe

A 25 °C, on mélange 10 mL d'une solution de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-) de concentration $c_t = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL d'une solution de chlorure de fer(III) (3Cl^- , Fe^{2+}) de concentration $c_F = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'ion fer(III) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ peut réagir avec les ions thiocyanate $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$ pour former une espèce chimique nommée complexe, rouge vif, de formule $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$, la transformation est modélisée par la réaction d'équation suivante :



de constante : $K^\circ = 160$ à 25 °C.

- Les ions K^+ et Cl^- ne participent pas à la réaction proposée. Comme sont appelées de telles espèces ?
- Calculer les concentrations en $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$ dans le mélange obtenu avant de considérer la réaction (on appellera ces concentrations les concentrations introduites en ions).
- Déterminer les concentrations des différentes espèces chimiques à l'état final.

11

Dissociation du calcaire

L'élément calcium représente 4 % en masse de l'écorce terrestre, principalement sous forme de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Les roches calcaires contiennent au moins 50 % de carbonate de calcium, tandis que la craie en contient 90) 98 %.

Le carbonate de calcium, à haute température, se décompose en oxyde de calcium (II) CaO , aussi appelée chaux vive, suivant la réaction d'équation :



A $T = 1000 \text{ K}$, la constante d'équilibre standard de cette réaction est $K^\circ = 0,16$. A cette température, dans une enceinte initialement vide de volume $V = 0,10 \text{ m}^3$, on introduit une masse m variable de carbonate de calcium.

- Pour $m = 10 \text{ g}$, calculer la masse de chacun des composés à l'état final, ainsi que la pression p dans l'enceinte.
- Mêmes questions pour $m = 30 \text{ g}$.

3. Donner l'équation la courbe $p = f(m)$ et la tracer. Sur chaque domaine de la courbe, on précisera les espèces présentes dans le système.

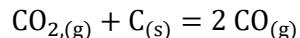
Données :

- Constante des gaz parfaits :
 $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Masse molaires atomiques en g.mol^{-1} , $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16$ et $M(\text{Ca}) = 40$.

12

Équilibre de Boudouard

On analyse à la température $T = 1248 \text{ K}$ dans un volume $V = 1,0 \text{ L}$ l'équilibre de Boudouard :



On introduit dans cette enceinte initialement vide une quantité de matière $n_0 = 0,10 \text{ mol}$ de dioxyde de carbone, et une quantité non précisée de carbone sous forme de graphite. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on constate qu'il reste du graphite et que la masse molaire du gaz à l'équilibre est de $M = 36 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculer la pression du gaz (supposé parfait) à l'équilibre thermodynamique.
2. Calculer la constante standard d'équilibre de cette réaction

Données : Masses molaires moléculaires $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



Pour préparer l'oral

13

Question ouverte : Caractérisation de l'ion Fe^{3+}

L'ion fer(III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ peut être caractérisé par la coloration rouge sang de la combinaison FeSCN^{2+} (nommée complexe) qu'il forme avec l'ion thiocyanate $\text{SCN}^-(\text{aq})$.

Cette coloration n'est observable qu'à partir d'une concentration estimée à $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante standard de l'équilibre de formation de formation de ce complexe vaut : $K^\circ = 160$ à 25°C .

Question : Combien de gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-) de concentration $c_t = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il ajouter à 50 mL d'une solution de chlorure de fer(III) ($3\text{Cl}^-, \text{Fe}^{2+}$) de concentration $c_F = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, pour observer la coloration du complexe ?

14

Question ouverte : Détermination d'une constante d'équilibre

On souhaite déterminer la constante d'équilibre de la réaction suivante :



Cette réaction est réalisée en solution aqueuse acide. L'espèce chimique FeSCN^{2+} donne une couleur rouge vif à la solution. On peut négliger l'effet des autres ions sur la couleur de la solution.

Le protocole expérimental mis en œuvre est le suivant :

- $10,0 \text{ mL}$ d'une solution de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-) et $10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer III toutes deux à la concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sont introduits dans une fiole de 100 mL .
- La fiole est complétée avec une solution aqueuse acide.
- L'absorbance de la solution à 460 nm est mesurée, la valeur obtenue est $A = 0,856$ pour une cuve de 1 cm .

Question : Exploiter ces résultats pour déterminer la constante d'équilibre de la réaction.

Il est possible qu'il vous manque des données qu'il vous faudra réclamer : envoyez-moi un email quand vous aurez identifié ce qu'il vous manque !