

SÉRIE D'EXERCICES N° 12

Ce document comporte 3 pages.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET CHANGEMENTS D'ÉTAT

Pour tous les exercices, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$. La masse molaire de l'air est $\mathcal{M}_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; la masse volumique de l'eau est $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A : Réactions chimiques

A.I- Réactions compétitives en solution

L'ion Ag^+ donne avec l'ammoniac NH_3 un complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ de constante de formation β .

- 1. Exprimer la solubilité s de AgCl (de produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$) dans une solution concentrée d'ammoniac de concentration initiale $c \geq 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a un pK_A égal à 9,2.
- 2. On constate que le rapport $s/c = 6 \times 10^{-2}$ ne dépend pratiquement pas de la valeur de c . En déduire n et β .

A.II- Solubilité de deux sulfures

On donne les pK_A des deux couples acido-basiques en solution, $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ($pK_{A1} = 7,0$) et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ ($pK_{A2} = 13,0$). L'ion sulfure forme aussi avec différents ions métalliques des précipités peu solubles, comme Ag_2S ($pK_{S1} = 49,2$) et MnS ($pK_{S2} = 9,5$).

- 1. Exprimer la solubilité s_1 de Ag_2S dans une solution tampon de H fixé (on tracera $ps_1 = -\lg s_1$ en fonction de pH). Même question pour la solubilité s_2 de MnS .
- 2. Quelle est la solubilité de s_{01} de Ag_2S dans l'eau pure ? Quel est le pH correspondant ? Même question pour la solubilité de s_{02} de MnS dans l'eau pure.

A.III- Équilibres simultanés

Le système, siège des réactions $3\text{MnSO}_{4\text{solide}} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_{4\text{solide}} + 2\text{SO}_{3\text{gaz}} + \text{SO}_{2\text{gaz}}$ et $2\text{SO}_{3\text{gaz}} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2\text{gaz}} + \text{O}_{2\text{gaz}}$ est à l'équilibre sous une pression $p = 1 \text{ bar}$. Au début de la réaction le sulfate de manganèse $\text{MnSO}_{4\text{solide}}$ est seul présent. À l'équilibre, on mesure une pression partielle en dioxyde de soufre $\text{SO}_{2\text{gaz}}$, $p_{\text{SO}_2} = 0,71 \text{ bar}$.

- 1. Calculer la variance du système global.
- 2. Donner les paramètres intensifs de composition de l'état d'équilibre.
- 3. Calculer les constantes d'équilibre de chacune des deux réactions.

A.IV- Formation du complexe tribromure Br_3^-

Br^-_{aq}	$\text{Br}_3^-_{\text{aq}}$	$\text{Br}_{2\text{aq}}$	$\text{Br}_{2\text{liq}}$	$\text{Br}_{2\text{gaz}}$
-102,8	-105,8	+4,1	0	+3,1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On donne ci-contre les potentiels chimiques μ° à 25°C .

- 1. Calculer à 25°C la constante de formation de l'ion complexe tribromure.
- 2. Dans une solution aqueuse à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en bromure de potassium, on ajoute un excès de dibrome liquide. Déterminer la variance du système et caractériser quantitativement l'état d'équilibre.
- 3. Que se passera-t-il si la solution est mise en présence d'une atmosphère ouverte sous la pression de 1 bar ?

932	966	1002	1138	1427 $^\circ\text{C}$
0,366	0,620	0,880	2,95	25,6 mbar

A.V- Réduction par l'hydrogène

On étudie la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par le gaz hydrogène en présence de vapeur d'eau, selon $\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{solide}} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}_{\text{solide}} + 3\text{H}_2\text{O}$, en mesurant à différentes températures la pression partielle p de la vapeur d'eau à l'équilibre pour une pression partielle en hydrogène égale

A.I : $pH > 11,1$ donc $\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} > 1,9$; $s \simeq \sqrt{\beta K_s c^n}$. $n = 2$, $\beta = 3,6 \times 10^7$.

A.II : $s_1 = \left[\frac{K_{S1}}{4 \frac{1+h/K_{A2}+h^2/K_{A1}K_{A2}}}} \right]^{1/3}$. $s_2 = \left[\frac{K_{S2}}{1+h/K_{A2}+h^2/K_{A1}K_{A2}} \right]^{1/2}$. $s_{01} = 2,0 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (espèce non soluble) à $pH_1 = 7,0$. $s_{02} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (formation de HS^- et Mn^{2+}) à $pH_2 = 10,5$.

A.III : $v = 2$. $p_{\text{SO}_3} = 0,06 \text{ bar}$, $p_{\text{O}_2} = 0,23 \text{ bar}$. $K_1 = 2,9 \times 10^{-3}$, $K_2 = 27,8$.

A.IV : $\beta = 18$. $p_{\text{Br}_2} = 0,29 \text{ bar}$; $[\text{Br}_2] = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-] = 0,23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}_3^-] = 0,77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Évaporation totale du brome.

à 1 bar (tableau ci-dessus). On donne l'enthalpie de formation de la vapeur d'eau (indépendante de la température) égale à $-249,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction et l'enthalpie de formation de l'oxyde de chrome.
- 2. Dans un récipient de volume fixé à 10 L, initialement vide en maintenu à $932 \text{ }^\circ\text{C}$, on introduit 0,1 mol d'hydrogène et 5×10^{-4} mol d'oxyde de chrome. Déterminer l'état d'équilibre.
- 3. Quels sont les effets de la pression sur cet équilibre ? Quels sont les effets de la température sur cet équilibre ?
- 4. Quelle devrait être la température pour observer la réduction totale de l'oxyde de chrome ?

A.VI- Dissociation de CO

On donne ci-contre un extrait des tables thermodynamiques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ relatives à la réaction de dissociation du monoxyde de carbone, $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$.

- 1. Calculer les enthalpies, entropies et enthalpies libres de réaction à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; conclure.

- 2. Déterminer la température d'inversion de l'équilibre.

- 3. À $500 \text{ }^\circ\text{C}$, on dispose, dans un réacteur fermé de volume V , $n_0 = 1$ mol de CO. Pour quelle(s) valeur(s) de V le monoxyde de carbone est-il détruit à plus de 99,9% ?

Espèce	H_f°	S°	c_p°
$\text{C}_{(s)}$		6	9
CO	-111	198	29
CO ₂	-393	214	37
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	

A.VII- Dissociation de l'iodure d'ammonium

Dans un récipient de volume V constant, initialement vide, à température T fixée, on introduit un excès d'iodure d'ammonium NH_4I solide. Il s'établit très rapidement l'équilibre de dissociation en deux gaz $\text{NH}_4\text{I} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HI}$ et la pression dans le récipient s'établit à $p_1 = 0,725$ bar. On observe ensuite très lentement l'apparition d'un second équilibre, $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$; la pression augmente jusqu'à $p_2 = 0,807$ bar.

- 1. Calculer les constantes K_1 et K_2 des deux équilibres.

- 2. À partir du moment où les deux équilibres sont établis, on effectue une seule des trois modifications ci-après, toutes choses restant égales par ailleurs. Décrire ce qui se passe après ajout d'iodure d'ammonium ; diminution du volume ; ajout d'iodure d'hydrogène à volume constant.

A.VIII- Dissociation du dioxyde d'azote

Pour étudier la réaction $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, on mesure la densité d du mélange réactionnel (homogène gazeux) relativement à l'air ; on rappelle que la densité d'un gaz est le rapport des masses volumiques du gaz et de l'air, dans les mêmes conditions de température et de pression.

On donne aussi la masse molaire moyenne de l'air ($\mathcal{M}_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et celles de l'azote ($\mathcal{M}_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de l'oxygène ($\mathcal{M}_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- 1. Quelle est la composition chimique de l'air ?

- 2. À $97 \text{ }^\circ\text{C}$, à partir de NO_2 pur, le mélange réactionnel à l'équilibre a pour densité $d = 1,58$ sous une pression de 1 bar ; en déduire le taux de dissociation α de NO_2 et la constante d'équilibre K .

- 3. Pour quelle pression aurait-on un taux de dissociation de NO_2 égal à 5% à $97 \text{ }^\circ\text{C}$?

- 4. La réaction de dissociation étudiée vérifie $\Delta_r H^\circ = +113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour quelle température aurait-on un taux de dissociation de NO_2 égal à 5% sous 1 bar ?

A.V : $\Delta_r H^\circ = 143,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $H_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -891,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $p_{\text{H}_2} = 1$ bar, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,366$ mbar, $n_{\text{Cr}} = 2,4 \times 10^{-5}$ mol, $n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 4,9 \times 10^{-4}$ mol. Sans effet de la pression, favorisé à HT (endothermique). 7577 K !

A.VI : À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_r H^\circ = -171,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ = -118,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. À $10000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_r H^\circ = -182,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -193,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ = +63,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; justifie l'approx. d'Ellingham (qui donnerait $\Delta_r G^\circ = 53,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Avec Ellingham, $T_i = 971,6 \text{ K}$; solution exacte $T_i = 941,6 \text{ K}$. $K = 141$ donc $V < 1,82 \text{ m}^3$.

A.VII : $K_1 = 0,13$, $K_2 = 1,5 \times 10^{-3}$. Rien ; (1) et (2) \rightarrow ; (1) \leftarrow et (2) \rightarrow .

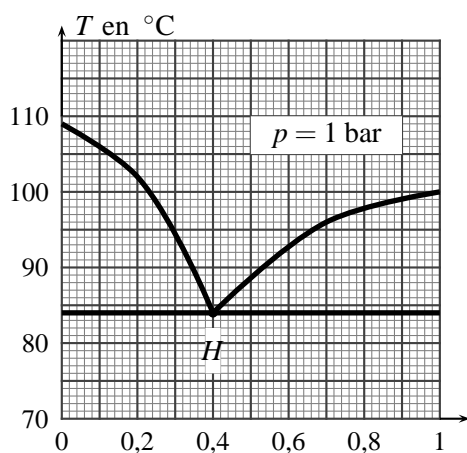
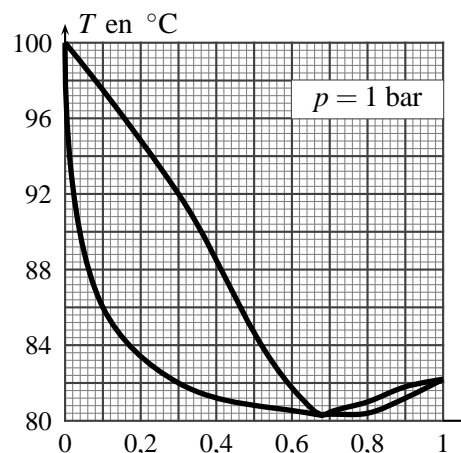
A.VIII : $x_{\text{N}_2} = 0,75 = 1 - x_{\text{O}_2}$. $\alpha = 7,9 \times 10^{-3}$ et $K = 2,5 \times 10^{-7}$. $P = 3,7$ mbar. $T = 437 \text{ K}$.

B : Changements d'état

B.I- Binaire eau-propan-2-ol

Le diagramme isobare sous 1 bar est proposé ci-contre ; la fraction molaire en propan-2-ol est portée en abscisse. Les masses molaires de l'eau et de l'alcool sont respectivement de 18 et $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On étudie un mélange comportant 630 g d'eau et 900 g d'alcool.

- 1. Quelles sont les propriétés du point de coordonnées $(0,68; 80,3 \text{ } ^\circ\text{C})$?
- 2. On chauffe le mélange étudié de $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $86 \text{ } ^\circ\text{C}$. Préciser la nature de la (ou des) phase(s) en présence en fonction de la température.
- 3. Pour une température de $86 \text{ } ^\circ\text{C}$, quelle est la masse de chacun des corps dans chacune des phases ?
- 4. On continue à chauffer de $86 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $95 \text{ } ^\circ\text{C}$. Préciser la nature de la (ou des) phase(s) en présence selon la température.
- 5. La distillation d'un tel mélange à la pression de 1 bar permet-elle d'obtenir le propan-2-ol pur ? Justifier, préciser la nature du distillat.



B.II- Binaire eau-toluène

Le diagramme binaire isobare est tracé ci-contre, en fonction de la fraction molaire du mélange en eau. On précise que le toluène est un dérivé benzénique de formule brute C_7H_8 .

- 1. Quelles sont les propriétés du point H ? Justifier ; préciser les coordonnées de H .
- 2. On étudie un mélange de 3 moles d'eau et de 7 moles de toluène. Quelles sont la composition du système et la variance à $80 \text{ } ^\circ\text{C}$?
- 3. À partir de $80 \text{ } ^\circ\text{C}$, on élève la température sous $p = 1 \text{ bar}$. Que se passe-t-il ? Quelle est la composition du système à $90 \text{ } ^\circ\text{C}$?
- 4. Tracer les courbes de refroidissement pour des mélanges de vapeur de composition 20%, 40% et 60% en eau, en précisant les températures de changement de pente et les espèces en équilibre.

B.III- L'eau de mer

L'eau de mer contient 35 g de chlorure de sodium par litre et d'autres espèces minoritaires en solution qu'on ne considérera pas ici. On donne les masses molaires : $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 35,5$ et $\text{Na} = 23$. Les chaleurs latentes molaires de fusion et de vaporisation de l'eau pure valent respectivement $\mathcal{L}_f = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mathcal{L}_v = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La densité de la glace est 0,917.

- 1. Quelle est la température ϑ_e d'ébullition de l'eau de mer sous 1 bar ?
- 2. Quelle est la température ϑ_f de formation de la glace dans l'eau de mer sous 1 bar ?
- 3. Sous quelle pression p l'eau de mer est-elle en équilibre avec la vapeur d'eau à $100 \text{ } ^\circ\text{C}$?

B.IV- Mélange idéal

L' α -pinène A et le β -pinène B forment un mélange binaire idéal. À la température de $115 \text{ } ^\circ\text{C}$ les pressions de vapeur saturante des deux corps purs sont $p_A^* = 0,40 \text{ bar}$ et $p_B^* = 0,32 \text{ bar}$. On réalise un mélange contenant un tiers de A et deux tiers de B .

- 1. Déterminer les pressions de début de de fin d'ébullition de ce mélange à $115 \text{ } ^\circ\text{C}$.
- 2. Quelle est la composition de la vapeur au début de l'ébullition ? Quelle est la composition du liquide restant à la fin de l'ébullition ?

B.I : Azéotrope. Liq. pur de $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $82 \text{ } ^\circ\text{C}$; liq. et vap. jusqu'à $86 \text{ } ^\circ\text{C}$. Liq. : 128 g d'alcool, 347 g d'eau. Vap. : 772 g d'alcool, 283 g d'eau. La phase liq. disparaît à $95 \text{ } ^\circ\text{C}$. Distillat = azéotrope.

B.II : Hétéroazéotrope, $v = 1$, $x_H = 0,4$, $t_H = 84 \text{ } ^\circ\text{C}$ (diff. de pptés. chimiques). À $80 \text{ } ^\circ\text{C}$, pas de mélange, $\varphi = 2$, $v = 2$. À $90 \text{ } ^\circ\text{C}$, toluène liq. pur, vapeur à 35% d'eau. Ruptures à $102 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $84 \text{ } ^\circ\text{C}$ pour 20%, $93 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $84 \text{ } ^\circ\text{C}$ pour 60%, plateau avec deux ruptures à $84 \text{ } ^\circ\text{C}$ pour 40%.

B.III : $\vartheta_e = 100,3 \text{ } ^\circ\text{C}$. $\vartheta_f = -1,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. $p = 0,99 \text{ bar}$.

B.IV : $p_{\text{deb}} = 374 \text{ mbar}$; $p_{\text{fin}} = 370 \text{ mbar}$. $x_B^{V,\text{deb}} = 0,28$; $x_B^{L,\text{fin}} = 0,38$.