

Vrai / Faux

1. La pression partielle d'un gaz est proportionnelle à la pression totale.

Vrai Faux

2. La valeur de K° dépend des conditions initiales.

Vrai Faux

3. L'activité d'un constituant en phase solide vaut toujours 1.

Vrai Faux

4. Un système évolue dans le sens direct si $K^\circ \gg 1$.

Vrai Faux

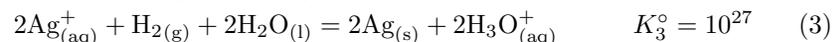
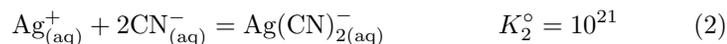
5. Le réactif limitant est celui dont on a introduit la plus petite quantité de matière initialement.

Vrai Faux

Pour bien démarrer

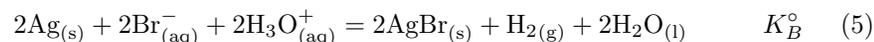
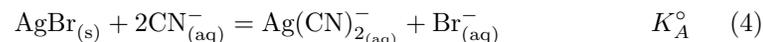
Exercice n°1 - Détermination de constantes d'équilibre (★)

On donne les constantes d'équilibre associées aux transformations suivantes :



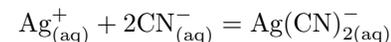
1. Exprimer les constantes d'équilibre K_1° , K_2° et K_3° .

2. En déduire les constantes d'équilibre K_A° et K_B° des réactions suivantes :



Exercice n°2 - État final d'une réaction totale (★)

Considérons la réaction



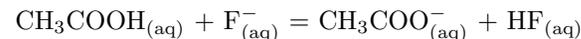
qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{27}$. À l'état initial, les concentrations en Ag^+ et CN^- sont respectivement $[\text{Ag}^+] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CN}^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Exprimer la constante d'équilibre K° . Que peut-on supposer compte-tenu de sa valeur ?

2. Déterminer le réactif limitant, puis la composition dans l'état final.

Exercice n°3 - État final d'une réaction équilibrée (★)

Considérons un système de volume 20 mL évoluant selon la réaction d'équation bilan



Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut $K^\circ = 2,5 \times 10^{-2}$.

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

▷ $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mais $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$.

▷ $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercices essentiels

Exercice n°4 - Transformation d'oxydo-réduction (★)

Dans un bécher, on mélange un volume V_1 d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration c_1 et un volume V_2 d'une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$) de concentration c_2 . On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre de masse m_{Cu} et un fil d'argent de masse M_{Ag} . On s'intéresse à la réaction entre les ions Ag^+ et le cuivre solide, de constante d'équilibre K° .

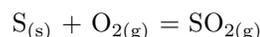
1. Écrire l'équation de la réaction, avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

- Exprimer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ associé à cette équation. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.
- Déterminer la composition du système dans l'état final.

Données : $V_1 = 20 \text{ mL}$; $V_2 = 20 \text{ mL}$; $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $m_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ g}$; $m_{\text{Ag}} = 0,50 \text{ g}$; $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K^\circ = 2,2 \times 10^{15}$.

Exercice n°5 - Combustion du soufre (★★)

On introduit dans un creuset à combustion une masse $m = 0,30 \text{ g}$ de fleur de soufre (soufre pur solide se présentant sous forme d'une poudre jaune). On enflamme le soufre avec un bec bunsen et on place immédiatement le creuset dans un flacon de volume $V = 1,0 \text{ L}$ contenant de l'air sous pression initialement de $P = 1,0 \text{ bar}$. On referme hermétiquement le flacon. On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air avec une flamme bleue caractéristique. On modélise cette transformation par une réaction chimique d'équation bilan



On rappelle que l'air est un mélange constitué de 80% de diazote et 20% d'oxygène. Les pourcentages correspondent aux fractions molaires. Bien qu'étant présent dans le flacon, le diazote n'est ni un réactif ni un produit de la transformation. Même si la température augmente légèrement pendant la combustion avant de redescendre ensuite, on admet pour simplifier qu'elle est toujours voisine de $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. À cette température, la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^0 = 4 \times 10^{52}$.

- Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote contenues dans le flacon.
- Construire le tableau d'avancement de la réaction. Identifier le réactif limitant. La réaction peut-elle être totale ou est-elle forcément équilibrée ?
- Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?
- Déterminer la composition finale du système : masse restante de soufre et pression partielle des différents gaz.

Données : $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Pour aller plus loin

Exercice n°6 - Pentachlorure de phosphore (★★★)

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée. Mis en phase gazeuse, il se décompose spontanément en trichlorure de phosphore et en dichlore, donnant naissance à un équilibre en phase gazeuse. Considérons un réacteur fermé de volume constant $V = 2 \text{ L}$ maintenu à température constante $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédemment cité vaut $K^0 = 8$. On y met $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ de PCl_5 .

- Écrire l'équation de réaction modélisant le processus dans le réacteur.
- Construire le tableau d'avancement relatif à cette réaction.
- Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_0 , de l'avancement ξ et de la pression initiale P_0 .
- Calculer le coefficient de dissociation à l'équilibre $\alpha = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$. Que représente-t-il physiquement ?
- Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

Éléments de réponse

Vrai / Faux

1. Vrai 2. Faux 3. Vrai 4. Faux 5. Faux

Exercice n°1

$$K_A^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = 10^9 \quad \text{et} \quad K_A^\circ = \frac{(K_1^\circ)^2}{K_3^\circ} = 10^{-3}.$$

Exercice n°4

- $2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$
- Évolution dans le sens direct
- $n_{\text{Cu},f} = 1,5 \times 10^{-2}$ mol, $n_{\text{Cu}^{2+},f} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ag},f} = 6,6 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{Ag}^+,f} = 1,9 \times 10^{-10}$ mol.

Exercice n°5

- $n_S(0) = \frac{m}{M_S} = 9,4$ mmol, $n_{\text{O}_2}(0) = 8,1$ mmol, $n_{\text{N}_2}(0) = 32$ mmol
- À t quelconque, $n_{\text{gaz}}(t) = n_{\text{N}_2}(0) + n_{\text{O}_2}(0)$
- $n_{\text{SO}_2,f} = \xi_{\text{max}}$, $P_{\text{SO}_2,f} = \frac{\xi_{\text{max}}}{n_{\text{gaz}}} P = 0,20$ bar, $P_{\text{N}_2,f} = x_{\text{N}_2} P = 0,80$ bar.

Exercice n°6

- $\text{PCl}_{5(\text{g})} = \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ 3. $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{PCl}_5} = \frac{\xi}{n_0} P_0$ 4. $\alpha = 0,59$
- $P_{\text{éq}} = (1 + \alpha) P_0 = 15,0$ bar.