Données :
Masses molaires : M(H) = 1 g.mol^{-1}; M(C) = 12 g.mol^{-1}; M(N) = 14 g.mol^{-1}; M(O) = 16 g.mol^{-1} ; M(Na) = 23 g.mol^{-1} ; M(Mg) = 24 g.mol^{-1} ; M(S) = 32 g.mol^{-1} ; M(Cl) = 35 g.mol^{-1} ; M(Ca) = 40 g.mol^{-1} ; M(Zn) = 65 g/mol ; M(Fe) = 56 g.mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}.
Nombre d'Avogadro : Na = 6,02 10^{23} mol^{-1}
Pour un gaz parfait : PV = nRT (P en Pa ; V en m^3 ; n en mol ; T en K)

Partie 1 : Description d'un système chimique

□ Exercice 7.1 Calculer une masse volumique et une concentration

Compléter les valeurs manquantes du tableau pour les liquides donnés :

Liquides	M (g.mol^{-1})	ρ (kg.L^{-1})	N (mol)	V(mL)	m (g)	C (mol.L^{-1})
Ethanol C_2H_6O	46	0,79	0,26	15	12	17
Dichlorométhane CH_2Cl_2	84	1,3	2,0 x 10^{-2}	1,3	1,7	15

□ Exercice 7.2. Préparation d'un solution par dissolution

Une solution d'eau sucrée a été préparée par dissolution de m_0 = 12 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ pour obtenir un volume total de solution V_0 = 100 mL. La masse de la solution obtenue vaut m_1 = 103,92 g.

1 - Calculer la masse volumique ρ de la solution d'eau sucrée.

$\rho = \frac{m_1}{V_0} = \frac{103,92}{100 \times 10^{-3}} = 1039,2$ g.L^{-1} = 1039,2 kg.m^{-3}

2 - Calculer la concentration en masse en saccharose C_m.

$C_m = \frac{m_0}{V_0} = \frac{12}{100 \times 10^{-3}} = 120$ g.L^{-1}

3 - Calculer la concentration molaire en saccharose C.

$C = \frac{C_m}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{120}{342} = 0,35$ mol.L^{-1}

□ Exercice 7.3. Préparation d'un solution par dilution

Par définition, $c = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_0}$, et $n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}}$, d'où

$$\boxed{c = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V_0 M_{\text{NaOH}}}} = \underline{25\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

C'est **très** concentré ! On peut légitimement se demander s'il s'agit vraiment d'une solution diluée...
Pour obtenir une concentration c_1 plus faible, on sélectionne un volume V' de la solution de départ et la diluer dans une fiole de volume V_1 ; entre le volume V' et le volume V_1, la concentration change mais la quantité de matière est conservée :

$$n_{\text{prise}} = cV' = c_1V_1 \Rightarrow \boxed{V' = \frac{c_1}{c}V_1} = \underline{10\,\text{m}}$$

□ Exercice 7.4. Mélange gazeux

La masse volumique du mélange s'obtient à partir du modèle du gaz parfait, en considérant un volume V de gaz contenant n moles de mélange de masse molaire moyenne $M = x_{N_2}M_{N_2} + x_{O_2}M_{O_2} = 29\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\begin{cases} \rho = \frac{m}{V} = \frac{Mn}{V} \\ PV = nRT \end{cases} \Rightarrow \boxed{\rho = \frac{MP}{RT}} = \_$$

Pour obtenir les pressions partielles, on applique la loi de Dalton :

$$\boxed{P_i = x_iP} \Rightarrow \underline{P_{N_2} = 0,80\,\text{bar}} \text{ et } \underline{P_{O_2} = 0,20\,\text{bar}}$$

Les concentrations molaires s'obtiennent en utilisant les pressions partielles et la loi du gaz parfait :

$$\begin{cases} P_iV = n_iRT \\ C_i = \frac{n_i}{V} \end{cases} \Rightarrow \boxed{C_i = \frac{P_i}{RT}} \Rightarrow \underline{C_{N_2} = 32\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}} \text{ et } \underline{C_{O_2} = 8,1\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$$

Les concentrations massiques s'obtiennent à partir des concentrations molaires et de la masse molaire :

$$\eta_i = \frac{m_i}{V} = \frac{M_im_i}{V} = M_iC_i \Rightarrow \boxed{\eta_i = \frac{M_iP_i}{RT}} \Rightarrow \underline{\eta_{N_2} = 0,90\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} \text{ et } \underline{\eta_{O_2} = 0,26\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$$

□ Exercice 7.5. Fraction massique et fraction molaire

Par définition,

$$w_{NaCl} + w_{H_2O} = 1 \Rightarrow \underline{w_{NaCl} = 97{,}2\%}$$

Pour obtenir la fraction molaire, on traduit la définition (on note $w = w_{NaCl}$ pour alléger) :

$$x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{H_2O} + n_{NaCl}} = \frac{\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{NaCl} = \frac{\frac{w}{M_{NaCl}}}{\frac{1-w}{M_{H_2O}} + \frac{w}{M_{NaCl}}}} = \underline{0{,}878\%}$$

□ Exercice 7.6. Exercice bilan

Par définition de la concentration molaire, il faut dissoudre $n = CV = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ mol de sulfate de sodium ; pour obtenir la masse à peser, il nous faut donc la masse molaire du sel de Glauber. Attention, le calcul de la masse molaire doit contenir les molécules d'eau liées au solide !

$$M = 2M_{Na} + M_S + 14M_O + 20M_H = 322\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On devra donc peser $\boxed{m = CVM} = \underline{32{,}2\,\text{mg}}$ de sulfate de sodium à dissoudre dans 100 mL d'eau. La concentration massique est alors $\boxed{\chi = CM} = \underline{0{,}322\,\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$.
Pour chaque mole de sel, il correspond deux moles d'ions sodium, donc

$$[Na^+] = 2C = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque : on utilise plutôt la notation $[Na^+]$ pour les ions, et C pour les édifices plus complexes.

Partie 2 : Evolution d'un système chimique

□ Exercice 7.7.

1 - L'équation de la réaction entre 2,5 x 10^{-3} mol de diiode $I_{2(aq)}$ et 4,0 x 10^{-3} mol d'ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ est :

	$I_{2(aq)}$ +	$2.S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ =	$2.I^-{}_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
E.I.	$n_1 = 2{,}5\ 10^{-3}$	$n_2 = 4{,}0\ 10^{-3}$	$n_3 = 0$	$n_4 = 0$
	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2\ x_f$	$2.x_f$	x_f
E.F.	$0{,}5\ 10^{-3}$	0	$4{,}0\ 10^{-3}$	$2{,}0\ 10^{-3}$

3 - Si le mélange initial est stœchiométrique $n_1 - x_f = 0$ et $n_2 - 2\ x_f = 0$
or $x_f = 2{,}5\ 10^{-3}$ mol dans le premier cas et $x_f = 2{,}0\ 10^{-3}$ mol dans le deuxième cas, ils sont différents donc le mélange n'est pas stœchiométrique.
4 - Le réactif limitant est celui correspondant au plus petit x_f, soit $S_2O_3^{2-}.x_f = 2{,}0\ 10^{-3}$ mol
La composition finale est indiquée ci-dessus.

□ Exercice 7.8.

1- Tableau d'avancement, on obtient en concentrations $x = c_0$ et $h = 2x$, d'où pH $= -\log h = 1,3$

2- Tableau d'avancement, on obtient donc deux possibles avancements max :

$$n_1 - 2\xi_{max,H_2} = 0 \Rightarrow \xi_{max,H_2} = \frac{n_1}{2} = 1{,}5\,\text{mol}$$

$$n_2 - \xi_{max,O_2} = 0 \Rightarrow \xi_{max,O_2} = n_2 = 2\,\text{mol}$$

Donc le réacif limitant est le dihydrogène, soit $\xi_f = 1{,}5$ mol et dans l'état final $n_{f,H_2} = 0$ et $n_{f,O_2} = 0{,}5$ mol

3- On obtient avec le gaz parfait $n_0 = 40$ mol. Tableau d'avancement, on en déduit la pression finale en fonction de l'avancement :

$$P_f = (n_0 - \xi)\frac{RT}{V} \Rightarrow \xi = n_0 - \frac{P_f V}{RT} = 9{,}5\,\text{mol}$$

Donc dans l'état final $n_{NO_2} = 21$ mol et $n_{N_2O_4} = 9{,}5$ mol

Partie 3 : Prévoir l'évolution d'un système chimique

Exercice 7.9. Calculer une constante d'équilibre

1. L'équilibre (1) étudié (réaction entre l'acide éthanoïque et les ions fluorure) est une combinaison des bilans (2) et (3) : le bilan (1) correspond à la différence des bilans : (2) – (3). Ainsi :

$$K_1^\circ = \frac{[CH_3COO^-][HF]}{[CH_3COOH][F^-]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[HF]}{[H_3O^+][F^-]} = \frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = 10^{-1,6}.$$

2. Nous dressons le tableau d'avancement relatif à la réaction étudiée (tableau en avancement volumique ou en concentration, V désigne le volume de la solution) :

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
EI/mol.L^{-1}	c_1		c_2		0		0
EF/mol.L^{-1}	$c_1 - \xi/V$		$c_2 - \xi/V$		ξ/V		ξ/V

et nous exprimons la constante d'équilibre K° vérifiée dans l'état final (observation de l'équilibre chimique) :

$$K_1^\circ = \frac{(\xi/V)^2}{(c_1 - \xi/V)(c_2 - \xi/V)}$$

avec $c_1 = 0{,}10$ mol·L^{-1} et $c_2 = 0{,}05$ mol·L^{-1}. Cette équation permet le calcul de l'avancement volumique : $\xi/V = 9{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}.
L'état final d'équilibre est donc décrit par les concentrations : $[CH_3COO^-] = [HF] = 9{,}6.10^{-3}$ mol·L^{-1}, $[CH_3COOH] = 9{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} et $[F^-] = 4{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

Exercice 7.10. Rupture d'équilibre thermodynamique

D'après l'écriture de l'équation-bilan,

$$Q_r = \frac{P_{CO_2}}{P^0}$$

Le récipient étant initialement vide, $Q_{r,i} = 0 < K^0$: **la réaction évolue donc dans le sens direct**.
On suppose un équilibre atteint : on écrit alors :

$$Q_r = \frac{P_{CO_2}}{P^0} = \frac{P}{P^0}$$

	$CaCO_{3(s)}$	=	$CaCO_{(s)}$	+	$CO_{2(g)}$	Totalgaz
E.I	n_0		–		–	
E.F	$n_0 - \xi$		ξ		ξ	ξ

P n'est pas dans les données ; on l'obtient par l'équation d'état du gaz parfait :

$$P = \frac{\xi RT}{V} \Rightarrow Q_r = \frac{\xi RT}{P^0 V} \overset{\text{équilibre}}{\Rightarrow} \xi_{éq} = \frac{P^0 V}{RT} K^0 = 3{,}9\,\text{mm}$$

On obtient alors $\xi_{éq} > n_0$, soit une quantité de calcaire négative à l'équilibre, ce qui est impossible : la réaction se poursuit donc jusqu'à épuisement du réactif, ce qui conduit à $x_f = n_0 = 2{,}0$ mm et l'état final

$$n_{CaCO_3} = 0 \quad n_{CaCO} = 2{,}0\,\text{mm} \quad n_{CO_2} = 2{,}0\,\text{mm}$$

Exercice 7.11. Equilibre en phase gazeuse (difficile)

1. Pression initiale $\boxed{p_0 = \frac{(n_1+n_2)RT}{V} = 1{,}38 \times 10^4 \text{ Pa.}}$
Bien penser à mettre la température en kelvins et le volume en mètres cube.

2. Tableau d'avancement :

	$2\,NO_{(g)}$	+	$Br_{2(g)}$	=	$2\,NOBr_{(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$
état initial	n_1		n_2		0	$n_1 + n_2$
état quelconque	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		2ξ	$n_1 + n_2 - \xi$
état final	$n_1 - 2\xi_f$		$n_2 - \xi_f$		$2\xi_f$	$n_1 + n_2 - \xi_f$

3. On pourrait utiliser la définition des pressions partielles, par exemple pour NO :

$$p_{NO} = x_{NO} p_{\text{totale}} = \frac{n_{NO}}{n_{\text{tot,gaz}}} p_{\text{totale}} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2 - \xi} p_{\text{totale}}$$

mais ceci implique p_{totale} qui n'est pas constante au cours de la réaction, et différente de p_0.
Il est plus simple d'utiliser la loi des gaz parfaits, appliquée à chaque gaz :
— $p_{NO} = \frac{n_{NO}RT}{V}$, avec $n_{NO} = n_1 - 2\xi$, et on réutilise (question 1) $p_0 = (n_1+n_2)RT/V$ pour écrire que $RT/V = p_0/(n_1+n_2)$. On a donc :

$$\boxed{p_{NO} = \frac{n_1 - 2\xi}{n_1 + n_2} p_0}$$

— De même :

$$\boxed{p_{Br_2} = \frac{n_2 - \xi}{n_1 + n_2} p_0}$$

— et

$$\boxed{p_{NOBr} = \frac{2\xi}{n_1 + n_2} p_0}$$

4. Comme la constante de réaction K° n'est pas supérieure à 10^4, on ne peut pas supposer que la réaction est totale ou quasi-totale. Pour trouver ξ_f, on va donc supposer que $\xi_f = \xi_{éq}$ et l'obtenir en résolvant l'équation $Q = K^\circ$.
Il faut donc exprimer Q :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{a(NOBr)^2}{a(NO)^2 \times a(Br_2)} \\ &= \frac{(p(NOBr)/p^\circ)^2}{(p(NO)/p^\circ)^2 \times (p(Br_2)/p^\circ)} \\ &= \frac{\left(\frac{2\xi p_0}{(n_1+n_2)p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{(n_1-2\xi)p_0}{(n_1+n_2)p^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{(n_2-\xi)p_0}{(n_1+n_2)p^\circ}\right)} \\ &= \frac{4\xi^2}{(n_1-2\xi)^2(n_2-\xi)} \frac{(n_1+n_2)p^\circ}{p_0} \end{aligned}$$

L'équation à résoudre pour avoir ξ_f est donc :

$$K^\circ = \frac{4\xi^2}{(n_1-2\xi)^2(n_2-\xi)} \frac{(n_1+n_2)p^\circ}{p_0}, \text{ soit } \boxed{\frac{4\xi^2}{(n_1-2\xi)^2(n_2-\xi)} = \frac{K^\circ p_0}{(n_1+n_2)p^\circ}}$$

5. L'équation ci-dessus se réécrit, une fois le terme de droite évalué : $f(\xi_f) = 187$.
On résout graphiquement, on obtient $\xi_f = 0{,}00127$ mol, soit $\xi_f = 1{,}27 \times 10^{-3}$ mol.

6. On pourrait ensuite en déduire la composition dans l'état final à l'aide du tableau d'avancement :
— $n_{NO} = n_1 - 2\xi_f = 4{,}5 \times 10^{-3}$ mol,

— $n_{Br_2} = n_2 - \xi_f = 1,7 \times 10^{-3}$ mol,
— $n_{NOBr} = 2\xi_f = 2,5 \times 10^{-3}$ mol.

On voit bien qu'il reste de chacun des réactifs, en proportions non négligeables. La réaction n'est pas quasi-totale.

L'énoncé ne demande pas tout cela, mais uniquement la pression dans l'état final :

$$\boxed{p_f = \frac{(n_1 + n_2 - \xi_f)RT}{V} = \frac{n_1 + n_2 - \xi_f}{n_1 + n_2} p_0 = 1,21 \times 10^4 \text{ Pa.}}$$