

Ce qu'il faut connaître :

- Etats de la matière (gaz, liquide, solide cristallin, variétés allotropiques)
- Notion de phase
- Définition de la pression partielle et de la fraction molaire
- Expressions de l'activité d'une espèce chimique
- Expression du quotient réactionnel et énoncé du critère d'équilibre (relation de Guldberg et Waage)

Ce qu'il faut savoir faire :

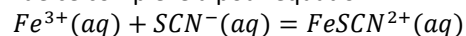
- Reconnaître la nature d'une transformation (physique, chimique, nucléaire)
- Recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système
- Ecrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée
- Dresser un tableau d'avancement (en choisissant la bonne unité)
- Déterminer une constante d'équilibre
- Prévoir le sens d'évolution spontané d'un système chimique
- Identifier les situations d'équilibre ou de rupture d'équilibre
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale

APPLICATIONS DIRECTES DU COURS

Exercice 1 : Sens d'évolution et composition à l'équilibre

L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions ferrique Fe^{3+} en solution aqueuse. Il forme un ion complexe de formule $[FeSCN]^{2+}$. Ce complexe de couleur rouge est toutefois perceptible à l'œil à partir d'une concentration d'environ $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹.

La réaction de formation de ce complexe a pour équation :



de constante d'équilibre $K^\circ = 2,0 \cdot 10^2$ à 25 °C.

1. On considère une solution dont les concentrations initiales sont $[Fe^{3+}]_0 = [SCN^-]_0 = [FeSCN^{2+}]_0 = 0,1$ mol·L⁻¹.

Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système à l'équilibre.

2. On considère maintenant une solution dont les concentrations initiales sont $[Fe^{3+}]_0 = [SCN^-]_0 = 0,01$ mol·L⁻¹ et $[FeSCN^{2+}]_0 = 0,1$ mol·L⁻¹.

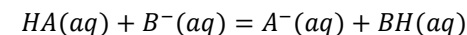
Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système à l'équilibre.

3. **Application :** On considère une solution de volume $V = 500$ mL contenant initialement $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Fe^{3+} . On introduit, à 25 °C et sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de

thiocyanate de potassium KSCN qui se dissout totalement en ions potassium $K^+(aq)$ et thiocyanate $SCN^-(aq)$. La solution obtenue après agitation est-elle colorée ?

Exercice 2 : Influence de la valeur de la constante d'équilibre

Un acide est une espèce capable de céder un proton H^+ , une base est une espèce capable de capter un proton. Un acide peut donc céder un proton à une base, selon la réaction d'équation :



Notons K° la constante d'équilibre de cette réaction.

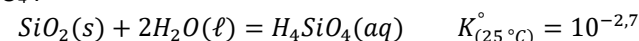
On mélange un volume $V_A = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant HA à la concentration $C_A = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ avec un volume $V_B = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant B^- à la concentration $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

1. Indiquer dans quel sens évolue le système à 25 °C.
2. Déterminer le taux d'avancement final et la composition de la solution à l'équilibre pour les trois cas suivants :
 - a. $K^\circ = 10^{-5}$;
 - b. $K^\circ = 10^6$;
 - c. $K^\circ = 10^{-1}$.

Exercice 3 : Cas d'un système hétérogène : possibilité de rupture d'équilibre

La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2 , représente 60% de la composition de la croûte terrestre. C'est par exemple le principal composant du sable.

On s'intéresse à la dissolution de la silice pure amorphe $SiO_2(s)$ à 25 °C. La dissolution de la silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant où l'on retrouve la forme dissoute de la silice H_4SiO_4 :



1. On place dans 1 L d'eau $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de silice $SiO_2(s)$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?
2. On place dans 1 L d'eau $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de silice $SiO_2(s)$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Exercice 4 : Equilibre en phase gazeuse

On introduit 12,5 mmol de tétraoxyde de diazote $N_2O_4(g)$ dans un récipient de volume $V = 1$ L, à la température $T = 298$ K.

Il se produit une dissociation partielle selon la réaction d'équation : $N_2O_4(g) = 2NO(g)$.

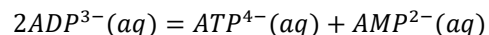
1. Sachant que la pression finale totale dans le récipient est égale à 0,39 bar, calculer l'avancement final ξ_f de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K.

Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J·K⁻¹·mol⁻¹ ; 1 bar = 10⁵ Pa.

EXERCICE BILAN

Exercice 5 : Détermination d'une constante d'équilibre et sens d'évolution

L'adénosine diphosphate ADP^{3-} peut se transformer en milieu biologique aqueux ($pH = 7,0$ et $T = 310\text{ K}$) en adénosine monophosphate AMP^{2-} et adénosine triphosphate ATP^{4-} selon la réaction d'équation :



On étudie l'évolution d'un système contenant initialement $1,0\text{ mol}$ d' ADP^{3-} en présence d'une enzyme. A l'équilibre, il subsiste $0,10\text{ mol}$ d'adénosine diphosphate.

1. Déterminer la constante d'équilibre K° de cette réaction.
2. Comment évoluerait l'équilibre si l' ATP^{4-} était consommé au fur et à mesure de sa formation par un autre processus ? Expliquer.
Soit un système tel qu'initialement : $[ADP^{3-}]_0 = [ATP^{4-}]_0 = [AMP^{2-}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Déterminer le sens d'évolution du système ainsi que sa composition à l'équilibre. En déduire le taux d'avancement final de la transformation.
4. Quelle serait l'influence de l'absence d'enzyme sur le taux d'avancement final ?

Exercice 6 : Détermination d'un K_a par conductimétrie

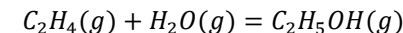
On plonge la cellule d'un conductimètre dans une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure la conductivité $\sigma = 186,0\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Données : $\lambda_{H_3O^+}^\circ = 35,0\text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{C_6H_5COO^-}^\circ = 3,23\text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Ecrire la réaction qui a eu lieu quand on a mis en solution l'acide benzoïque dans l'eau.
2. Donner l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations des espèces ioniques et des conductivités ioniques molaires limites.
3. En déduire l'expression à l'équilibre de la concentration en $C_6H_5COO^-$ en fonction de σ .
4. Déterminer alors la constante d'équilibre de cette réaction, notée K_a .
5. La littérature fournit une valeur de K_a , théorique = $10^{-4,2}$. Commenter la validité de cette expérience.
6. Calculer le pH de la solution.

Exercice 7 : Préparation industrielle de l'éthanol

L'éthanol fut d'abord un produit fabriqué par fermentation de divers composés d'origine agricole tels que les jus sucrés (mélasses résiduelles des sucreries) ou les résidus bisulfiteux de pâtes à papier. C'est seulement après la seconde guerre mondiale que l'éthanol de synthèse supplanta l'alcool de fermentation. Le procédé actuel, démarré par Shell en 1948, consiste à hydrater l'éthène en phase gazeuse. L'équation de la réaction s'écrit :



La constante d'équilibre de la réaction varie avec la température T selon la relation :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{5655}{T} - 15,5 \quad \text{avec } T \text{ en } K$$

Sauf contre-indication explicite, la pression est supposée constante et égale à la pression standard de référence $P^\circ = 1,00\text{ bar}$.

Dans un réacteur indéformable, on introduit $1,00\text{ mol}$ d'éthène et $1,00\text{ mol}$ d'eau à $T = 400\text{ K}$.

1. Calculer la composition du système à l'équilibre et en déduire le taux d'avancement final τ de la réaction.
2. Donner la fraction molaire de chacun des constituants dans le mélange gazeux à l'état final.
3. Calculer la nouvelle valeur du taux d'avancement final lorsque la pression de travail est fixée à $P = 10\text{ bar}$ en partant du même mélange initial à $T = 400\text{ K}$.

On introduit maintenant $1,00\text{ mol}$ d'eau, $1,00\text{ mol}$ d'éthène et $1,00\text{ mol}$ d'éthanol gazeux dans le réacteur à $T = 400\text{ K}$ à l'état initial.

4. Dans quel sens le système évolue-t-il ?
5. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

La température est maintenant fixée à $T = 550\text{ K}$ et le mélange initial contient les réactifs en proportions stœchiométriques.

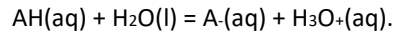
6. Déterminer le taux d'avancement final dans ces conditions.
7. L'industriel travaille à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et sous une pression de 70 bars . Commenter brièvement ce choix au regard des études précédentes.

CAPACITE NUMERIQUE :

Vous devez être capable à l'aide d'un langage de programmation de déterminer l'état final d'une transformation à partir des conditions initiales et des valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre

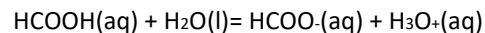
Exercice 8 :

Lorsqu'un acide faible AH est dissous dans l'eau, il se dissocie partiellement. Cette transformation est modélisée par l'équation bilan suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée « constante d'acidité du couple AH/A⁻ » et est notée $K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$. On note $\text{p}K_A = -\log(K_A)$. Les valeurs de $\text{p}K_A$ de tous les couples AH/A⁻ sont tabulées.

On considère par exemple une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCOOH(aq) de concentration $C_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au sein de cette solution se produit la réaction



De constante d'équilibre $K_A = 10^{-\text{p}K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)}$ avec $\text{p}K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,2$.

1. L'état final est-il un état d'équilibre ?
2. Déterminer la composition du système dans l'état final.
3. Que vaut le taux d'avancement final ?
4. Quel est le pH de la solution ?

Si on remplace l'acide formique par n'importe quel autre acide faible AH, la détermination du pH de la solution aqueuse se fait de la même façon. On souhaite écrire un programme informatique qui calcule le pH d'une solution aqueuse de n'importe quel acide faible AH, connaissant le $\text{p}K_A$ du couple AH/A⁻ et la concentration initiale C_i de l'acide faible.

La trame du programme est fournie ci-contre

5. Complétez le programme pour qu'il renvoie le pH de la solution.

```
#Détermination du pH d'une solution d'acide faible AH
```

```
from math import sqrt, log10 #permet d'importer les fonctions racine carrée et logarithme décimal
```

```
#demande des valeurs utiles à l'utilisateur.
```

```
#Attention, il faut écrire les nombres décimaux avec des . et non des ,
```

```
pKatxt = input("pKa du couple ?") #la valeur ainsi récupérée est un texte
```

```
pKa = float(pKatxt) #le texte est converti en nombre à virgule
```

```
Citxt = input("concentration initiale ?")
```

```
Ci = float(Citxt)
```

```
#il faut maintenant déterminer la valeur de l'avancement final.
```

```
#Utilisez pour cela l'équation obtenue dans les questions précédentes.
```

```
#C'est une équation du second degré.
```

```
Ka = 10**(-pKa)
```

```
Delta = #à compléter
```

```
xeq = #à compléter
```

```
pH = #à compléter
```

```
pHarrondi = round (pH,1) #permet de ne garder qu'une seule décimale pour le pH
```

```
print("le pH de la solution vaut", pHarrondi)
```

Lorsqu'une fourmi mord, elle injecte de l'acide méthanoïque dans la blessure infligée par sa mâchoire. Les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ formés par la réaction ci-contre de provoquent une douleur intense. L'acide méthanoïque est aussi connu sous le nom d'acide formique pour cette raison.

