TD C1 Description et évolution d'un système physico-chimique

Exercice 1 Dissolution du calcaire dans l'eau

Soit une masse m = 1,00 g de calcaire $CaCO_3$ solide que l'on fait réagir avec une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) de concentration c = 20 mmol.L^{-1} et de volume V = 250 mL. Au cours de la réaction, un gaz se forme, et des ions calcium II sont relâchés et de l'eau est produite. Le gaz forme trouble l'eau de chaux. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est V_m = 24 L.mol^{-1}.

Données : masses molaires (g.mol^{-1}) : M(Ca) ≈ 40 ; M(C) ≈ 12 ; M(O) ≈ 16

1. Déterminer toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction et écrire l'équation-bilan.
2. On suppose que la réaction est totale. Déterminer le réactif limitant et l'état final : concentration des ions oxonium, calcium, masse de calcaire, volume de gaz produit.
3. Quel est le volume d'acide chlorhydrique à verser pour faire réagir tout le calcaire ?

Exercice 2 Rendement d'une estérification

Soit la réaction de l'acide éthanoïque sur l'éthanol donnant l'ester éthanoate d'éthyle :

$$CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COOC_2H_{5\,(aq)} + H_2O_{(l)}.$$

On utilise un excès d'acide éthanoïque pour déplacer la réaction dans le sens direct. En partant de m_0 = 4,60 g d'éthanol, on isole en fin de réaction m_f = 7,04 g d'éthanoate d'éthyle après distillation.

Données : Masses molaires : M(H) ≈ 1 g/mol ; M(C) ≈ 12 g/mol ; M(O) ≈ 16 g/mol.

Calculer le rendement de cette estérification (quantité réellement obtenue sur quantité maximale si la réaction était totale).

Exercice 3 Iodure de plomb

L'ion iodure et l'ion plomb (II) réagissent dans l'eau en formant un précipité d'iodure de plomb. On introduit dans 1,0 L d'eau 20 mmol d'ion plomb (II) et 40 mmol d'ions iodure. A l'état final, les concentrations valent : $[Pb^{2+}]$ = 1,26 mmol.L^{-1} et $[I^-]$ = 2,52 mmol.L^{-1}.

1. La réaction est-elle totale ?
2. Calculer le taux d'avancement τ_f.
3. Calculer la constante d'équilibre K(T).

Exercice 4 Equilibre en solution

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le mercure Hg pour donner des ions mercure (I) Hg_2^{2+} selon la réaction chimique de constante K = 91 à 25°C :

$$Hg^{2+}_{(ag)} + Hg_{(l)} \rightleftarrows Hg_2^{2+}{}_{(aq)}$$

On mélange du mercure liquide en excès avec 40,0 mL d'une solution de chlorure de mercure (I) à $c_1 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 10,0 mL d'une solution de chlorure de mercure (II) à $c_2 = 2{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Donnée : Le mercure, seul métal liquide à 25 °C, n'est pas soluble dans l'eau.

1. Déterminer les concentrations c'_1 et c'_2 des ions mercure (I) et (II) dans l'état initial.
2. En déduire le quotient de réaction à l'état initial.
3. Comment évolue le système ?
4. À l'aide d'un tableau d'avancement volumique, déterminer la composition finale de la solution.

Exercice 5 Dimérisation du perchlorure de fer

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de $FeCl_3$:

$$2\ FeCl_{3\,(g)} \rightleftarrows Fe_2Cl_{6\,(g)} \text{ de constante } K^O\,(T)$$

La réaction se déroule sous une pression constante $P_{tot} = 2P^0$ et le système est maintenu à la température T_1 = 750 K, pour laquelle $K^O(T_1)$ = 20,8. Initialement, le système contient n mol de $FeCl_3$ et n mol de Fe_2Cl_6.

1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de P^0 = 1 bar.
2. Exprimer Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot}, de P^0 et de n_{tot}, la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

3. Quel est le sens d'évolution du système ?

Exercice 6 **Dissociation du pentachlorure de phosphore**

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est principalement utilisé comme agent de chloruration dans les synthèses de produits colorants ou pharmaceutiques. La réaction de dissociation de PCl_5 en phase gazeuse s'écrit :

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

On place n_0 mol de PCl_5 dans une enceinte sous une pression totale P à la température T = 500 K

Le taux de dissociation α de PCl_5 est défini par $\alpha = \frac{\xi_f}{n_0}$

1. Dresser un tableau d'avancement de la réaction dans lequel on n'oubliera pas d'ajouter une colonne correspondant à la quantité totale de gaz.
2. Exprimer le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ en fonction des pressions partielles des différentes gaz.
3. Montrer qu'on a $Q_{r,eq} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{P}{P^0}$
4. Pour P = 1,0 bar, le taux de dissociation de PCl_5 est 0,56. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 500 K.
5. La pression totale est maintenant de 0,2 bar. Calculer la valeur du nouveau taux de dissociation. Pouvait-on prévoir l'évolution de α à partir de l'expression de $Q_{r,eq}$?

Exercice 7 **Optimisation de température**

La synthèse du trioxyde de soufre dépend de la température selon la loi :

$SO_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightleftarrows SO_{3\,(g)}$, avec $\ln K^0(T) = \frac{11500}{T} - 10{,}9$ avec T en Kelvin.

On travaille sous P = P^o = 1 bar.

1. Pour réaliser la transformation de SO_2 en SO_3, on envoie un mélange gazeux (SO_2, N_2, O_2) sur un catalyseur. Les fractions molaires initiales sont :

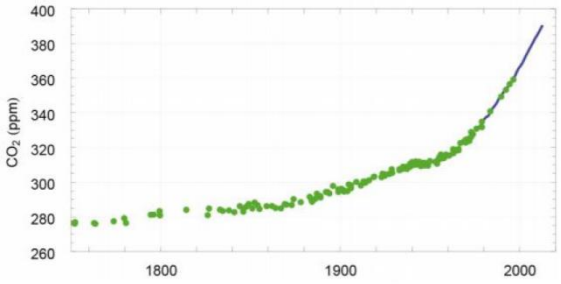
$$(x_{SO_2})_0 = (x_{O_2})_0 = 0{,}10 \text{ et } (x_{N_2})_0 = 0{,}80$$

   a. Exprimer $Q_{r,eq}$ en fonction de α_{eq}, fraction de SO_2 ayant réagi à l'équilibre.
   b. Quelle doit être la température du système pour qu'il y ait 80% de SO_2 transformé en SO_3 à l'équilibre ?
2. Quel pourcentage de SO_2 serait transformé en SO_3 à l'équilibre pour le même mélange initial mais sous T = 300 K ? Pourquoi ne réalise-t-on pas la synthèse à 300 K ?

Exercice 8 **Acidification des océans par le dioxyde de carbone**

Dans cet exercice on cherche à comprendre l'effet de l'augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique sur l'acidité des océans via un modèle très simple.

Le graphique ci-contre montre l'évolution de la concentration atmosphérique depuis la révolution industrielle. Actuellement on est à 420 ppm (1 ppm correspond à une molécule sur un million).



1. L'équation de l'équilibre d'absorption du dioxyde de carbone dans l'eau s'écrit :

$$CO_{2\,(g)} \rightleftarrows CO_{2\,(aq)}\text{ , de constante } K_1 = 2{,}83.10^{-2}$$

   a. Calculer la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère. Dans la suite, on suppose que la pression partielle en CO_2 à l'équilibre est égale à cette valeur en toute circonstance.
   b. En déduire la concentration océanique en CO_2 dissous à l'équilibre en assimilant les océans à de l'eau pure.
2. Le dioxyde de carbone est un acide et réagit à ce titre avec l'eau suivant la réaction :

$$CO_{2\,(aq)} + 2H_2O_{\,(l)} \rightleftarrows HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}\text{ , de constante } K_2 = 6{,}3.10^{-7}$$

   a. En considérant la réaction :

$$CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(l)} \rightleftarrows HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

   Déterminer le pH à l'équilibre d'une eau initialement pure (et donc de pH = 7) après mise en contact avec l'atmosphère ambiante. On rappelle que pH = - log[H_3O^+].
   b. Expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone entraîne une acidification des eaux océaniques.