Correction TD Description et evolution d'un système physico-chimique

Exercice 1

1- $CaCO_{3(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$

2- $n_{CaCO_3,i} = \frac{m}{M} = \frac{1,00}{100} = 1,0.10^{-2}$ mol.

$n_{H_3O^+,i} = cV = 20.10^{-3} \times 0,25 = 5,0.10^{-3}$ mol

	$CaCO_{3(s)}$	+ $H_3O^+_{(aq)}$	⟶ $Ca^{2+}_{(aq)}$	+ $CO_{2(g)}$	+ $H_2O_{(\ell)}$
Etat initial	$1,0.10^{-2}$	$5,0.10^{-3}$	0	0	solvant
Etat final	$5,0.10^{-3}$	0	$5,0.10^{-3}$	$5,0.10^{-3}$	solvant

De façon évidente, H_3O^+ est le réactif limitant.

$m_{CaCO_3,f} = nM = 5,0.10^{-3} \times 100 = \underline{0,5\ g}$

$[H_3O^+]_f = 0$

$[Ca^{2+}]_f = \frac{n}{V} = \frac{5,0.10^{-3}}{0,25} = \underline{2,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

$V_{CO_2,f} = nV_m = 5,0.10^{-3} \times 24 = \underline{120\ mL}$

3- La quantité minimale d'acide chlorhydrique nécessaire pour faire réagir tout le calcaire correspond aux conditions stoechiométriques : $\frac{n_{CaCO_3,i}}{1} = \frac{n_{H_3O^+,i}}{1}$

D'où $n_{H_3O^+,i} = 1,0.10^{-2}$ mol, soit $V = \frac{n_{H_3O^+,i}}{[H_3O^+]} = \frac{1,0.10^{-2}}{20.10^{-3}} = \underline{0,5\ L}$

Exercice 2

$M_{C_2H_5OH} = 24 + 16 + 6 = 46\ g.mol^{-1}$

$M_{CH_3COOC_2H_5} = 48 + 32 + 8 = 88\ g.mol^{-1}$

$n_{C_2H_5OH,i} = \frac{m_0}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{4,60}{46} = 0,10$ mol

$$n_{CH_3COOC_2H_5,f} = \frac{m_f}{M_{CH_3COOC_2H_5}} = \frac{7,04}{88} = 0,08 \text{ mol}$$

	$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$			
Etat initial	excès	0,10	0	0
Etat final	excès	$0,10 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f

D'après le tableau d'avancement :

$\xi_f = n_{CH_3COOC_2H_5,f} = 0,08$ mol.

$\xi_{max} = 0,10$ mol

d'où le rendement : $r = \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = 0,8 = \underline{80\%}$

Exercice 3

1-

	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightleftharpoons PbI_{2(s)}$		
Etat initial	20.10^{-3}	40.10^{-3}	0
Etat final	$20.10^{-3} - x_f$	$40.10^{-3} - 2x_f$	/

Tableau d'avancement volumique (mol.L^{-1})

$[Pb^{2+}]_f \neq 0$ et $[I^-]_f \neq 0$: il n'y a pas de réactif limitant $\Rightarrow$ la réaction n'est pas totale.

2- $[Pb^{2+}]_f = 20.10^{-3} - x_f \Rightarrow x_f = 20.10^{-3} - [Pb^{2+}]_f$

$x_f = (20 - 1,26).10^{-3} \simeq 19.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Par ailleurs $x_{max} = 20.10^{-3}$ mol.L^{-1}

D'où $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{19.10^{-3}}{20.10^{-3}} = 0,95 = \underline{95\%}$

3- $K(T) = Q_{r,eq} = \frac{a(PbI_{2(s)})_f}{a(Pb^{2+})_f \times a(I^-)_f^2} = \frac{(C^\circ)^3}{[Pb^{2+}]_f \times [I^-]_f^2}$

$K(T) = \frac{1}{1,26.10^{-3} \times (2,52.10^{-3})^2} = \underline{1,2.10^8}$

Exercice 4

1- La solution de chlorure de mercure (I) a été diluée d'un facteur $\frac{50}{40} = 1,25$ et celle de chlorure de mercure (II) d'un facteur $\frac{50}{10} = 5,0$. D'où

$$c_1' = \frac{c_1}{1,25} = \underline{8,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}} \quad \text{et} \quad c_2' = \frac{c_2}{5} = \underline{4,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}}$$

2- $$Q_{r,i} = \frac{[Hg_2^{2+}]_i}{[Hg^{2+}]_i \times 1} = \frac{c_1'}{c_2'} = \underline{2,0}$$

3- $Q_{r,i} < K \Rightarrow$ le système évolue dans le sens direct

4-

	$Hg^{2+}_{(aq)}$ +	$Hg_{(\ell)}$	$\rightleftharpoons Hg_2^{2+}{}_{(aq)}$
Etat initial	c_2'	excès	c_1'
Etat final	$c_2' - x_f$	excès	$c_1' + x_f$

A l'équilibre $Q_{r,eq} = K$, d'où

$$\frac{c_1' + x_f}{c_2' - x_f} = K \Leftrightarrow x_f(K+1) = Kc_2' - c_1'$$

$$x_f = \frac{Kc_2' - c_1'}{K+1} = 3,9.10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

Etat final ($mol.L^{-1}$) :

$Hg^{2+}_{(aq)}$	$Hg_2^{2+}{}_{(aq)}$
$0,13.10^{-4}$	$11,9.10^{-4}$

Exercice 5

1- $$2FeCl_{3(g)} \rightleftharpoons Fe_2Cl_{6(g)}$$

$$Q_r = \frac{P_{Fe_2Cl_6} \times P^\circ}{P_{FeCl_3}^2}$$

2- $$Q_r = \frac{n_{Fe_2Cl_6}/n_{tot} \times P_{tot} \times P^\circ}{\left(n_{FeCl_3}/n_{tot} \times P_{tot}\right)^2} = \frac{n_{Fe_2Cl_6} \times n_{tot}}{n_{FeCl_3}^2} \times \frac{P^\circ}{P_{tot}}$$

3- $n_{tot} = 2n$ et $P_{tot} = 2P^\circ$, d'où

$$Q_{r,i} = \frac{n \times 2n}{n^2} \times \frac{P^\circ}{2P^\circ} = 1$$

$Q_{r,i} < K^\circ$: le système évolue dans le sens direct.

Exercice 6

1-

	$PCl_{5(s)} \rightleftharpoons$	$PCl_{3(g)}$ +	$Cl_{2(g)}$	Total gaz
Etat initial	n_0	0	0	n_0
Etat final	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f	$n_0 + \xi_f$

2- $$Q_{r,eq} = \frac{P_{Cl_2,f} \times P_{PCl_3,f}}{P_{PCl_5,f} \times P^\circ}$$

3- $$Q_{r,eq} = \frac{n_{Cl_2,f} \times n_{PCl_3,f}}{n_{PCl_5,f} \times n_{tot,f}} \frac{P_{tot}}{P^\circ}$$

$$= \frac{\xi_f^2}{(n_0 - \xi_f)(n_0 + \xi_f)} \frac{P}{P^\circ} \quad \text{avec } \xi_f = \alpha n_0$$

$$Q_{r,eq} = \frac{\alpha^2 n_0^2}{n_0^2 (1-\alpha)(1+\alpha)} \frac{P}{P^\circ} \Rightarrow \boxed{Q_{r,eq} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\circ}}$$

4- $K = Q_{r,eq}$

A 500 K $K = \frac{0,56^2}{1-0,56^2} \times \frac{1}{1} = \boxed{0,82}$

5- La température est inchangée, donc K également :

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\circ} \Leftrightarrow 0,82 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \times \frac{0,2}{1} \Leftrightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 4,1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{4,1}{5,1}} \text{ soit } \boxed{\alpha = 0,90}$$

$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^\circ}$. Si $P \downarrow$ alors $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \nearrow$

On $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{\alpha^2 - 1 + 1}{1-\alpha^2} = -1 + \frac{1}{1-\alpha^2}$

La fonction $\alpha \longmapsto -1 + \frac{1}{1-\alpha^2}$ est croissante, donc

$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \nearrow \iff \alpha \nearrow$

On en déduit qu'en diminuant la pression, on augmente le taux de dissociation α.

Exercice 7

1) a

	$SO_2(g)$	+ $\frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow SO_3(g)$	$N_2(g)$	Total gaz
Etat initial	$0,1 n_0$	$0,1 n_0$	0	$0,8 n_0$	n_0
Equilibre	$0,1 n_0 - \xi_{eq}$	$0,1 n_0 - \xi_{eq}/2$	ξ_{eq}	$0,8 n_0$	$n_0 - \xi_{eq}/2$

On pose pour simplifier $\xi_{eq} = \alpha_{eq} \times \underbrace{0,1 n_0}_{\text{qté initiale}}$

avec α_{eq} : fraction de SO_2 ayant réagi à l'équilibre.

On peut donc réécrire les quantités à l'équilibre :

$n(SO_2)_{eq} = 0,1 n_0 (1 - \alpha_{eq})$

$n(O_2)_{eq} = 0,1 n_0 (1 - \alpha_{eq})$

$n(SO_3)_{eq} = 0,1 n_0 \alpha_{eq}$

$n_{tot,eq} = n_0 \left(1 - 0,1 \frac{\alpha_{eq}}{2}\right)$

On a $K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \frac{P(SO_3)_{eq} \times P^{\circ 1/2}}{P(SO_2)_{eq} \times P(O_2)_{eq}^{1/2}} = \frac{n(SO_3)_{eq} \times n_{tot,eq}^{1/2}}{n(SO_2)_{eq} \times n(O_2)_{eq}^{1/2}} \times \frac{P^{\circ 1/2}}{P^{1/2}}$

On a $P = P^\circ$, d'où $K^\circ(T) = \frac{0,1 n_0 \alpha_{eq} \times \left(n_0 \left(1 - 0,1 \frac{\alpha_{eq}}{2}\right)\right)^{1/2}}{0,1 n_0 (1 - \alpha_{eq}) \left(0,1 n_0 \left(1 - \frac{\alpha_{eq}}{2}\right)\right)^{1/2}}$

$$K^\circ(T) = \frac{\alpha_{eq} \left(1 - \frac{0,1 \alpha_{eq}}{2}\right)^{1/2}}{(1 - \alpha_{eq}) \times \left[0,1 \left(1 - \frac{\alpha_{eq}}{2}\right)\right]^{1/2}}$$

b. On veut que 80 % de SO_2 soit transformé à l'équilibre, soit $\alpha_{eq} = 0,8$. On calcule $K^\circ(T)$ pour $\alpha_{eq} = 0,8$

$K°(T) = 16 \Rightarrow T = 841\ K$ d'après la formule donnée dans l'énoncé.

2- Pour $T = 300\ K$, $K°(T) = 8{,}2 \cdot 10^{11}$ la réaction est donc totale - On ne fait pas la synthèse à température ambiante car la cinétique est trop lente : il faut trouver un compromis entre rendement et vitesse de réaction. (voir C2)

Exercice 8

1-a) $P_{CO_2} = x_{CO_2} P_{atm}$ avec $x_{CO_2} = 420 \cdot 10^{-6}$ et $P_{atm} = 1\ bar$

d'où $P_{CO_2} = 42\ Pa$

b) $Q_{r,eq} = K_1 = \dfrac{[CO_2]_{eq}/C°}{P_{CO_2,eq}/P°} \rightarrow [CO_2]_{eq} = K_1 \dfrac{P_{CO_2,eq}}{P°} \times C°$

d'où $[CO_2]_{eq} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\ mol.L^{-1}$

2- a- Le calcul du pH nécessite $[H_3O^+]$ (car $pH = -\log \dfrac{[H_3O^+]}{C°}$)

Tableau d'avancement de la réaction acido-basique :

	$CO_{2(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons HCO_{3\,(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$			
initial	n_0	excès	0	n_i
équilibre	$n_0 - \xi_{eq}$	excès	ξ_{eq}	$n_i + \xi_{eq}$

Cette réaction est la somme des réactions (1) et (2), donc sa constante d'équilibre est $K = K_1 \times K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-8} \ll 1$

La réaction est très peu avancée, donc $n_0 - \xi_{eq} \simeq n_0$.

$$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HCO_3^-]_{eq} \times P°}{C°^2 \times P_{CO_2}}$$

On $[H_3O^+]_{eq} = \dfrac{n_i + \xi_{eq}}{V}$ et $[HCO_3^-]_{eq} = \dfrac{\xi_{eq}}{V}$

$[H_3O^+]_0 = \dfrac{n_i}{V} = 10^{-pH} = 10^{-7} = c_i$. On pose $x_{eq} = \dfrac{\xi_{eq}}{V}$: avancement volumique

d'où $\dfrac{(c_i + x_{eq}) x_{eq} P°}{C°^2 P_{CO_2}} = K$

$x_{eq}^2 + 10^{-7} x_{eq} - 7,5.10^{-12} = 0 \Rightarrow x_{eq} = 2,7.10^{-6}$ mol.L^{-1} (7)

(seule racine positive)

D'où $pH_{eq} = -\log\left(\frac{c_i + x_{eq}}{c^\circ}\right) = \underline{5,6}$

5- $P_{CO_2} \nearrow \Rightarrow Q_r \searrow$. Dans ce cas, $Q_r < K$ et l'équilibre est déplacé dans le sens direct, donc dans le sens de la production d'ions H_3O^+, ce qui acidifie l'océan