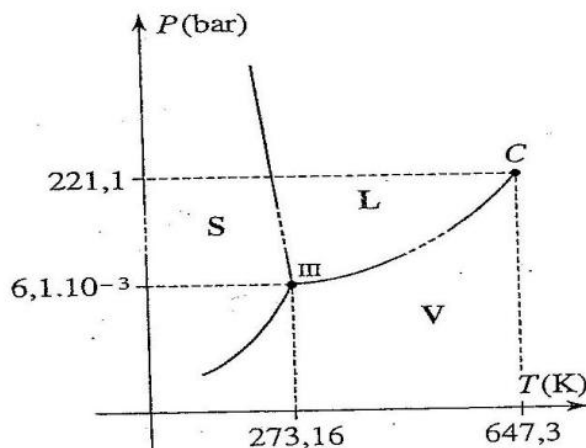


On donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°1 : Compression isotherme de la vapeur d'eau.



Soit une quantité d'eau vapeur de masse m sous la pression $P_0 = 10^{-3} \text{ bar}$ à la température de $T_0 = -10,00^\circ\text{C}$. On donne $T_{\text{III}} = 0,01^\circ\text{C}$. Comprimons progressivement de manière isotherme cette masse d'eau jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état liquide.

Schématiser sur le diagramme (P, T) le chemin suivi par le système. Donner l'allure de la courbe P en fonction du temps (de façon approximative) pour cette transformation en décrivant les phénomènes observés.

Exercice n°2 : Quotient de réaction

1.) Un mélange d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, d'acétate de sodium Na^+ , CH_3CO_2^- et de benzoate de sodium Na^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ est susceptible d'évoluer suivant la réaction en phase aqueuse d'équation :

$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$ de constante $K^\circ = 3,20$ à 25°C .
Les ions sodium Na^+ ne réagissent pas, ce sont des ions spectateurs.

On mélange quatre solutions de même volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ d'acétate de sodium, de benzoate de sodium, d'acide benzoïque et d'acide acétique chacune à la concentration $c_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ qui réagissent suivant la réaction précédente.

- Rappeler le critère d'évolution d'un système chimique.
- Déterminer dans quel sens évolue le système ainsi réalisé.
- Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

2.) Reprendre les questions dans l'hypothèse nouvelle où, avant mélange, les solutions d'acétate de sodium et d'acide benzoïque sont à $c_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de benzoate de sodium et d'acide acétique à $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°3 : Mélange idéal de gaz parfaits

Un litre de gaz dioxygène à 20°C sous trois atmosphères est mélangé à 3 litres de gaz dioxyde de carbone à 50°C sous deux atmosphères dans un récipient de volume 5 litres, et maintenu à 40°C .

On donne $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ et $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$.

On supposera que chaque gaz est parfait et que le mélange se comporte comme un gaz parfait.

Déterminer la pression du mélange, ainsi que les pressions partielles.

Exercice n°4 : Réaction d'oxydo-réduction

Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre de masse $m_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ g}$ et un fil d'argent de masse $m_{\text{Ag}} = 0,5 \text{ g}$ bien décapés.

- 1.) Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre les ions Ag^+ et le cuivre solide, avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles (l'équation doit respecter la conservation de la charge et des éléments chimiques, les ions NO_3^- n'interviennent pas). On donne la constante d'équilibre associée à cette équation à 25°C : $K^\circ = 2,2 \cdot 10^{15}$.
- 2.) Calculer la valeur du quotient de réaction associé à l'équation précédente dans l'état initial du système. En déduire le sens de l'évolution spontanée du système.
- 3.) Déterminer la composition du système dans l'état final de la transformation (étant donné la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer la réaction comme totale).

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g. mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g. mol}^{-1}$.

Exercice n°5 : Equilibre de dimérisation du chlorure de fer (III) FeCl_3

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 , de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée : $2 \text{FeCl}_3(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$

A la température $T_1 = 750 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 20,8$.

La réaction se déroule sous une pression constante $P_{\text{tot}} = 2P^\circ = 2 \text{ bar}$.

Le système est maintenu à la température $T_1 = 750 \text{ K}$.

Soit n_{tot} la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

Initialement, le système contient $n_1 \text{ mol}$ de FeCl_3 et $n_1 \text{ mol}$ de Fe_2Cl_6 .

- 1.) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- 2.) Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} , de P° et de n_{tot} . Déterminer la valeur initiale Q_0 du quotient de réaction.
- 3.) Le système est-il initialement à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution du système.

L'enceinte ayant été vidée, on y introduit maintenant une quantité n de chlorure de fer(III) FeCl_3 gazeux.

On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

- 4.) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $x = \frac{\xi}{n}$. On obtiendra une équation du second degré (sous forme littérale) que l'on résoudra numériquement.