

EXERCICES – SÉRIE F

Théorie de Debye-Hückel – Equilibres chimiques

- F.1.** A partir de la table des valeurs des distances d'approche minimum d_i donnée dans le cours, déterminer l'activité de chacun des ions dans les solutions aqueuses suivantes (considérées comme des électrolytes forts) :
- a) KMnO_4 $2,35 \times 10^{-3} \text{ M}$ b) H_2SO_4 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ c) AlCl_3 $2 \times 10^{-1} \text{ M}$
- F.2.** Déterminer la variation infinitésimale de l'enthalpie libre molaire dG_r de la réaction de formation de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ à $T = 25^\circ\text{C}$ pour des pressions partielles respectives en $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})$ de 0,20 bar, 0,42 bar et 0,61 bar. Dans quel sens la réaction se déroule-t-elle spontanément dans ces conditions ?
- Donnée : $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- F.3.** Lors d'une expérience de fabrication d'ammoniac menée à $T = 2980 \text{ K}$ à partir de dihydrogène et de diazote, on a trouvé dans le mélange réactionnel à l'équilibre $P(\text{H}_2) = 0,050 \text{ bar}$, $P(\text{N}_2) = 0,080 \text{ bar}$ et $P(\text{NH}_3) = 2,6 \text{ bar}$. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- F.4.** La réaction en phase gazeuse suivante est menée à haute température :
- $$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H_r^\circ = 87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Prédire l'effet sur l'équilibre a) d'une augmentation de la température, b) d'un accroissement de la pression totale, c) de l'ajout de dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$, d) d'une augmentation de la pression partielle de $\text{PCl}_5(\text{g})$. Justifier les réponses.
- F.5.** A 25°C , $K = 7,13$ pour la réaction $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. A l'équilibre, la pression partielle de NO_2 dans le récipient contenant le mélange réactionnel est de 0,15 bar. Quelle y est la pression partielle de N_2O_4 ?
- F.6.** La valeur de la constante d'équilibre pour la réaction de polymérisation en phase aqueuse du formaldéhyde CH_2O en glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ est de $K = 6 \times 10^{22}$.
- $$6 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq.}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq.})$$
- A l'équilibre, la concentration de glucose en solution est de 1,00 M. Quelle est celle du formaldéhyde ?
- Données : $\gamma(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1,14$; $\gamma(\text{CH}_2\text{O}) = 1,08$.
- F.7.** La réaction d'oxydation de l'hydrazine N_2H_4 par le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 est utilisée pour la propulsion de fusées : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + \text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- On dispose pour la réaction à $T = 25^\circ\text{C}$ des données thermodynamiques suivantes : $\Delta H_r^\circ = -817,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_r^\circ = +147,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Exprimer littéralement le quotient réactionnel Q de la réaction et calculer la valeur numérique de sa constante d'équilibre.
- F.8.** Dans un récipient, on fait réagir 1,00 mol d'un acide organique avec 1,00 mol d'un alcool. La réaction produit un ester et de l'eau selon l'équation :
- $$\text{acide}(\text{l}) + \text{alcool}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ester}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- L'équilibre est atteint lorsqu'il s'est formé 0,600 mol d'ester.
- a) En admettant que le mélange liquide se comporte comme un mélange idéal, calculer la constante d'équilibre K de cette réaction.

F.8. (suite)

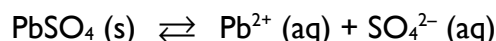
- b) On ajoute 1,00 mol d'ester au mélange liquide à l'équilibre. De quel côté l'équilibre sera-t-il déplacé ? Quelle sera la composition du nouveau mélange à l'équilibre (donnée par la fraction molaire de chacun des composants) ?

F.9. 46,0 g de diiode I_2 et 1,00 g de dihydrogène H_2 sont placés dans un récipient préalablement évacué et réagissent à une température de $T = 470^\circ C$ pour former de l'iodure d'hydrogène HI selon l'équation : $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$.

Le mélange réactionnel contient à l'équilibre 1,9 g de $I_2(g)$.

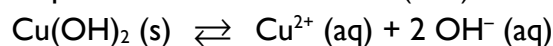
- a) Combien de moles de chacun des gaz sont présentes dans le mélange à l'équilibre ?
b) Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de HI.

F.10. La solubilité du sel $PbSO_4$ dans l'eau est de $0,038 \text{ g} \cdot L^{-1}$.



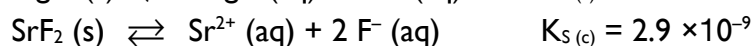
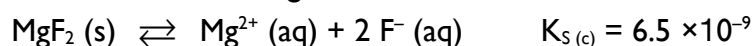
Calculer le produit de solubilité $K_{S(c)}$ de $PbSO_4$.

F.11. Le produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ dans l'eau est $K_{S(c)} = 10^{-19}$.



Quelle est la concentration molaire en Cu^{2+} d'une solution saturée d'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau ?

F.12. Calculer la concentration molaire en anions fluorures $[F^-]$ dans une solution aqueuse saturée à la fois en MgF_2 et en SrF_2 .



Réponses

F.1. a) $a(K^+) = a(MnO_4^-) = 2,23 \times 10^{-3}$, b) $a(H^+) = 6,00 \times 10^{-2}$; $a(SO_4^{2-}) = 3,00 \times 10^{-2}$,

c) $a(Al^{3+}) = 7,46 \times 10^{-2}$; $a(Cl^-) = 2,24 \times 10^{-1}$.

F.2. $dGr = -12,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la réaction se déroule spontanément dans le sens de la formation de NH_3 .

F.3. $\Delta G_f^0 = -166,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

F.4. a) $\Rightarrow$, b) $\Leftarrow$, c) $\Leftarrow$, d) $\Rightarrow$

F.5. $P(N_2O_4) = 0,16 \text{ bar}$

F.6. $[CH_2O] = 1,51 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

F.7. $Q = \frac{P(N_2) \cdot \{a(H_2O)\}^4}{P^0 \cdot \{a(H_2O_2)\}^2 \cdot \{a(N_2H_4)\}}$, $K = 10^{151}$

F.8. a) $K = 2,25$, b) $x(\text{acide}) = x(\text{alcool}) = 0,18$; $x(\text{ester}) = 0,49$; $x(\text{eau}) = 0,15$

F.9. a) $n(I_2) = 0,0075 \text{ mol}$; $n(H_2) = 0,3265 \text{ mol}$; $n(HI) = 0,3470 \text{ mol}$

b) $K = 7$ (formation d'une mole de HI)

F.10. $K_{S(c)} = 1,56 \times 10^{-8}$

F.11. $[Cu^{2+}] = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

F.12. $[F^-] = 2,66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$