

EXERCICES – SÉRIE F

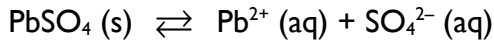
Théorie de Debye-Hückel – Equilibres chimiques

- 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 $2,35 \times 10^{-3}$ M b) H_2SO_4 5×10^{-2} M c) AlCl_3 2×10^{-1} M
- F.2.** Lors d'une expérience de fabrication d'ammoniac menée à $T = 2980$ K à partir de dihydrogène et de diazote, on a trouvé dans le mélange réactionnel à l'équilibre $P(\text{H}_2) = 0,050$ bar, $P(\text{N}_2) = 0,080$ bar et $P(\text{NH}_3) = 2,6$ bar. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de formation de NH_3 (g).
- F.3.** La réaction en phase gazeuse suivante est menée à haute température :
- $$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \quad \Delta H_r^0 = 87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- 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 Cl_2 (g), d) d'une augmentation de la pression partielle de PCl_5 (g). Justifier les réponses.
- F.4.** 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.5.** 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.6.** 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 : $\Delta H_r^0 = -817,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_r^0 = +147,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Exprimer littéralement le quotient réactionnel Q de la réaction et calculer la valeur numérique de sa constante d'équilibre.
- F.7.** 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 :
- $$\text{acide (l)} + \text{alcool (l)} \rightleftharpoons \text{ester (l)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$
- 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.
- 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.8.** 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 $T = 470^\circ\text{C}$ pour former de l'iodure d'hydrogène HI selon l'équation : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$.

Le mélange réactionnel contient à l'équilibre 1,9 g de I₂ (g).

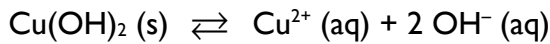
- Combien de moles de chacun des gaz sont présentes dans le mélange à l'équilibre ?
- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de HI.

F.9. La solubilité du sel PbSO₄ dans l'eau est de 0,038 g · L⁻¹.



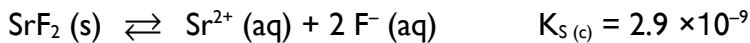
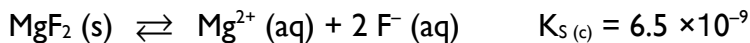
Calculer le produit de solubilité K_{S(c)} de PbSO₄.

F.10. Le produit de solubilité de Cu(OH)₂ dans l'eau est K_{S(c)} = 10⁻¹⁹.



Quelle est la concentration molaire en Cu²⁺ d'une solution saturée d'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau ?

F.11. Calculer la concentration molaire en anions fluorures [F⁻] dans une solution aqueuse saturée à la fois en MgF₂ et en SrF₂.



F.12 Examen facultatif 2 - 2024

Dans un cylindre vide d'air et fermé de volume V = 20.0 L, on admet 2,00 g d'hydrogène H₂ (g), 4.00 g d'iode I₂ (g) et 20.00 g d'iodure d'hydrogène HI (g). Le mélange gazeux est maintenu à une température constante T = 277°C. A cette température, la constante d'équilibre de la réaction entre I₂ et H₂ pour former HI vaut K_p = 50. On postulera que tous les gaz sont parfaits.

- Le système est-il à l'équilibre ? Justifier la réponse.
- Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens la réaction progressera-t-elle et quelles seront les pressions partielles des constituants du mélange une fois l'équilibre atteint ?

Réponses

F.1. a) $a(\text{K}^+) = a(\text{MnO}_4^-) = 2,23 \times 10^{-3}$, b) $a(\text{H}^+) = 6,00 \times 10^{-2}$; $a(\text{SO}_4^{2-}) = 3,00 \times 10^{-2}$,
c) $a(\text{Al}^{3+}) = 7,46 \times 10^{-2}$; $a(\text{Cl}^-) = 2,24 \times 10^{-1}$.

F.2. $\Delta G_f^0 = -166,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

F.3. a) ⇌, b) ⇌, c) ⇌, d) ⇌

F.4. $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,16 \text{ bar}$

F.5. $[\text{CH}_2\text{O}] = 1,51 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

F.6. $Q = \frac{P(\text{N}_2) \cdot \{a(\text{H}_2\text{O})\}^4}{P^0 \cdot \{a(\text{H}_2\text{O}_2)\}^2 \cdot \{a(\text{N}_2\text{H}_4)\}}$, $K = 10^{151}$

F.7. a) $K = 2,25$, b) $x(\text{acide}) = x(\text{alcool}) = 0,18$; $x(\text{ester}) = 0,49$; $x(\text{eau}) = 0,15$

F.8. a) $n(\text{I}_2) = 0,0075 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 0,3265 \text{ mol}$; $n(\text{HI}) = 0,3470 \text{ mol}$

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

F.9. $K_{s(c)} = 1,56 \times 10^{-8}$

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

F.11. $[F^-] = 2,66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

F.12. $Q = 1.536$, le mélange n'est pas à l'équilibre.