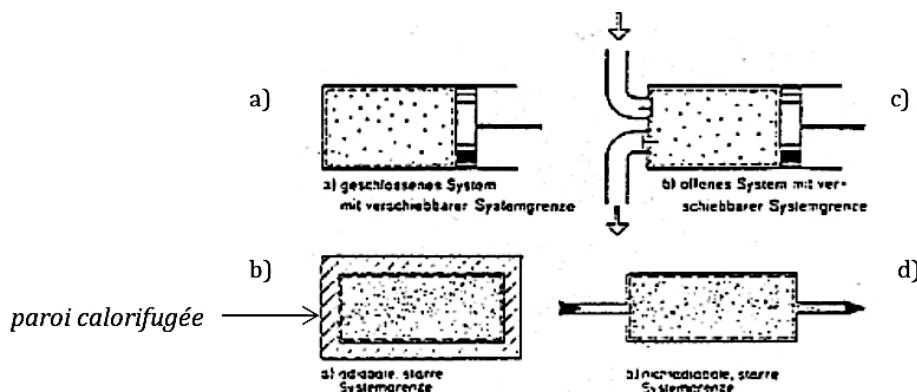


TD CH1 : Transformation de la matière

Exercice 1 : Système ouvert, fermé, isolé (★)

Dans chacun des cas ci-dessous précisez la nature du système (la surface S est en pointillés).



Exercice 2 : Air (★)

On considère une pièce remplie d'air sous $\theta = 25^\circ\text{C}$ et $P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. En assimilant l'air au mélange 20% O_2 et 80% N_2 (fractions molaires), préciser :

1. les pressions partielles ;
2. les concentrations de chaque constituant ;
3. les quantités respectives de O_2 et N_2 si le volume de la pièce est de 10 m^3 ;
4. la masse volumique du mélange (ordre de grandeur du résultat à avoir en tête).

Exercice 3 : Alcool de grain (★★)

On considère 1,0 kg d'alcool de grain contenant de l'eau et de l'éthanol à 96 % en masse.

Calculer les fractions molaires de chaque constituant.

Données : $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Dissolution du sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (★)

Une masse $m = 17,1 \text{ g}$ de sulfate d'aluminium solide est dissoute dans $V = 250 \text{ mL}$ d'eau.

Données : Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{Al} = 27$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$

1. Calculer la masse molaire du sulfate d'aluminium.
2. Calculer la concentration molaire en sulfate d'aluminium apporté.
3. Écrire l'équation de dissolution du sulfate d'aluminium dans l'eau.
4. Calculer les concentrations molaires en ions aluminium et en ions sulfate.

Exercice 5 : Solution d'acide sulfurique (★★)

Une solution d'acide sulfurique fumant correspond à un titre massique en H_2SO_4 de 95 %.

Calculer sa densité sachant que la concentration molaire en acide est de $17,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 : Types de transformations (★)

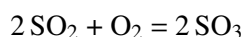
Associer le type de transformation à chacune des réactions suivantes.

1. $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(acide méthanoïque + éthanol $\rightleftharpoons$ méthanoate d'éthyle + eau)

- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- ${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ${}^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + {}^0_{-1}\text{e}^-$
- ${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{135}_{52}\text{Te} + {}^{102}_{42}\text{Mo} + 3 {}^1_0\text{n}$
- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq})$
- $\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g})$
- $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$

Exercice 7 : Oxydation du dioxyde de soufre (★)

On étudie l'oxydation, supposée totale, du dioxyde de soufre par le dioxygène en phase gazeuse d'équation :

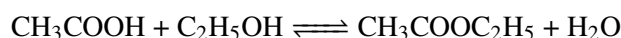


L'air est assimilé à un mélange composé de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote.

- On part à l'état initial d'un mélange équimolaire : 1,0 mol SO_2 + 1,0 mol O_2 . Dresser un tableau d'évolution en utilisant l'avancement de la réaction puis calculer l'avancement final.
- Même question si l'on part d'un mélange 1,0 mol SO_2 + 1,0 mol d'air.
- Même question si l'on part d'un mélange 2,0 mol SO_2 + 5,0 mol d'air.

Exercice 8 : Rendement d'une réaction d'estérification (★★)

Soit la réaction d'estérification :

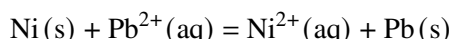


On utilise un excès d'acide éthanóïque pour déplacer la réaction dans le sens direct. En partant de 4,60 g d'éthanol, on isole en fin de réaction 7,04 g d'éthanoate d'éthyle après distillation.

Calculer le rendement de cette estérification.

Exercice 9 : Sens d'évolution spontanée (★)

On considère la réaction d'équation :

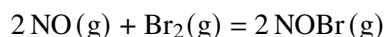


de constante d'équilibre $K^\circ = 2,7 \times 10^3$ à la température de l'expérience. Dans l'état initial, un bécher contient une lame de nickel, une lame de plomb, des ions nickel de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions plomb de concentration $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le système initial est-il à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens évolue-t-il ?

Exercice 10 : Équilibre en phase gazeuse (★★)

On s'intéresse à la transformation chimique en phase gazeuse modélisée par :



On introduit jusqu'à la pression $P_1 = 6000 \text{ Pa}$ dans un récipient de volume constant $V = 2,000 \text{ L}$ initialement vide, de l'oxyde d'azote NO à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale est $P_{\text{eq}} = 8220 \text{ Pa}$.

Donnée : masse molaire du brome $M(\text{Br}) = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
- Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.

3. Calculer l'avancement ξ_{eq} de la réaction à l'équilibre.
4. Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.
5. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .

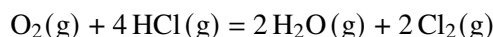
Exercice 11 : Formation du trioxyde de soufre (★)

On peut former du trioxyde de soufre SO_3 par l'oxydation du SO_2 par le O_2 . On suppose qu'à la température étudiée, la réaction peut être considérée totale. Le dioxygène est issu de l'air et représente 20 % de sa composition molaire. On part d'un mélange équimolaire contenant 1,0 mol d'air et 1,0 mol de SO_2 .

1. Écrire l'équation-bilan en choisissant un coefficient stœchiométrique du dioxygène égal à 1.
2. Déterminer l'avancement final ξ_f de la réaction.

Exercice 12 : Équilibre de Deacon (★★)

On étudie l'équilibre :

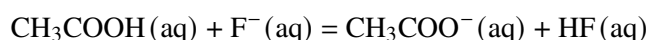


On réalise l'équilibre à partir de 2,2 mol de dioxygène et 2,5 mol de chlorure d'hydrogène introduites dans un réacteur porté à une température T et maintenu sous pression constante de 1 bar. On constate, à l'état final, que le réacteur contient deux fois plus (en mol) de dioxygène que de chlorure d'hydrogène.

1. Exprimer les quantités de matière à un instant t en fonction de l'avancement ξ .
2. Calculer l'avancement final ξ_f de la réaction.
3. La réaction est-elle totale ? Si non, calculer le rendement.
4. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à la température T .

Exercice 13 : Équilibre acido-basique en solution aqueuse (★★)

Considérons un système de volume constant évoluant selon :



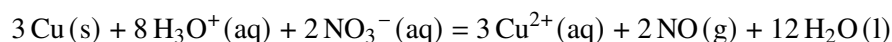
Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut $K^\circ = 10^{-1,6}$.

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

- 1) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$.
- 2) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 14 : Oxydation du cuivre par l'acide nitrique (★★)

Soit la réaction d'oxydation du cuivre par une solution aqueuse d'acide nitrique (H_3O^+ , NO_3^-) :



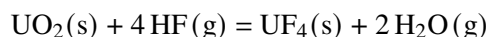
La constante d'équilibre vaut, à 25 °C : $K^\circ = 1,0 \times 10^{63}$

À un instant donné, la solution de volume $V = 500 \text{ mL}$ contient 0,0150 mol d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate $[\text{NO}_3^-] = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, et son pH, défini par $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$, est de 1,0. Un morceau de cuivre de 12 g ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est immergé. La solution est surmontée d'une atmosphère fermée de volume $V_0 = 1,0 \text{ L}$, où la pression partielle en monoxyde d'azote est $P_{\text{NO}} = 15 \text{ kPa}$. La température est maintenue à 25 °C.

1. Calculer les quantités de matière et les activités des espèces mises en jeu à l'instant étudié.
2. Déterminer si le système est à l'équilibre ; sinon, décrire complètement l'état final.
3. Quelle est la masse minimale que doit avoir le morceau de cuivre pour qu'il reste présent à l'état final ?

Exercice 15 : Fluoration du dioxyde d'uranium et rupture d'équilibre (★★)

On considère la réaction :



On maintient $T = 700 \text{ K}$ et la pression totale $P = 1 \text{ bar}$. La constante d'équilibre à 700 K est $K^\circ = 6,8 \times 10^4$. Chaque solide constitue une phase solide pure.

1. On part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène. Donner une valeur approchée de l'avancement final.
2. Coder un programme Python qui détermine l'avancement final et la composition finale en comparant le quotient de réaction avec la constante d'équilibre.
3. On change l'état initial : 0,10 mol de UO_2 et 1,0 mol de HF. Quels sont les résultats du programme ? Conclure.

Exercice 16 : Dissociation du calcaire (★★)

La chaux vive, solide blanc de formule CaO , est obtenue par dissociation thermique du calcaire modélisée par :



La constante d'équilibre associée à 1100 K vaut $K^\circ = 0,358$. Dans un récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$ de calcaire à $T = 1100 \text{ K}$ fixée.

1. Calculer l'avancement ξ_{eq} correspondant à un état d'équilibre.
2. Calculer l'avancement maximal. Conclure.
3. Quelle quantité minimale de calcaire faut-il introduire pour que le système puisse atteindre l'équilibre ?

Exercice 17 : Formation de SiC par CVD (★★★)

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit :

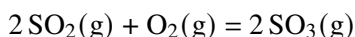


On se place à une température T telle que $K^\circ = 10$. On considère une enceinte vide, thermostatée à T , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0 \text{ mol}$ de MTS (CH_3SiCl_3). La pression dans l'enceinte est fixée à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. On définit le taux de décomposition α du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale introduite.

1. Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des pressions partielles et de P° .
2. Exprimer les quantités de matière des espèces présentes en fonction de n et α .
3. Calculer la valeur de α_{eq} à l'équilibre.

Exercice 18 : Recherche de l'avancement à l'équilibre par dichotomie (★★)

On considère la réaction :



La constante d'équilibre en fonction de la température est donnée par :

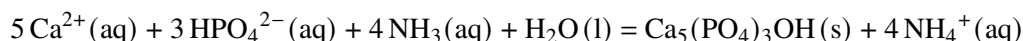
$$K = \exp\left(\frac{198 \cdot 10^3 - 188 T}{8,31 T}\right)$$

Le script Python (fourni sur le site) calcule par dichotomie l'avancement à l'équilibre pour des températures comprises entre 600 K et 1500 K, dans les conditions : pression totale 1 bar, quantités initiales 2,0 mol de SO_2 et 1,0 mol de O_2 .

1. Exprimer le quotient réactionnel Q pour un avancement ξ quelconque (mélange idéal de gaz parfaits).
2. À l'aide du script Python, déterminer la température pour obtenir 1,0 mol de SO_3 à l'équilibre.

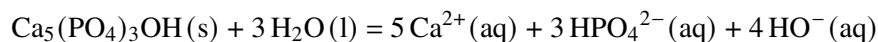
Exercice 19 : Dissolution de l'hydroxyapatite (★★★)

L'hydroxyapatite, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, est le constituant minéral principal de l'os. On effectue sa synthèse en dissolvant dans l'eau, en milieu basique, du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de l'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solides. La transformation est totale et peut être modélisée par :



1. Quelle masse de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ faut-il utiliser pour préparer 0,010 mol d'hydroxyapatite ?
2. Écrire l'équation de dissolution de l'hydroxyapatite en $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ et $\text{HO}^-(\text{aq})$.

3. En réalité, l'équation de dissolution observée est :



La constante d'équilibre associée vaut $K^\circ = 10^{-62,7}$ à 25 °C. Calculer la solubilité s (concentration des ions Ca^{2+}) de l'hydroxyapatite dans l'eau à 25 °C, à partir d'un excès de solide.

Données : $M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 164 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 20 : Équilibres simultanés (★★★)

On étudie la décomposition thermique du gypse $\text{CaSO}_4(\text{s})$ en présence de sable (silice $\text{SiO}_2(\text{s})$). Deux équilibres simultanés interviennent :



À $T = 1400 \text{ K}$, les constantes d'équilibre valent $K_1^\circ = 0,950$ et $K_2^\circ = 400$. Le milieu contient initialement $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})$.

1. Exprimer K_1° et K_2° en fonction des pressions partielles p_{SO_3} et p_{O_2} à l'équilibre.
2. En déduire les valeurs de chacune des pressions partielles à l'équilibre.
3. Dans un récipient de volume fixé $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vide, on introduit 1,00 mol de chacun des deux réactifs à $T = 1400 \text{ K}$. Les réactifs sont encore présents à l'équilibre. Calculer les avancements des deux réactions à l'équilibre ainsi que les quantités de matière de chaque réactif.