TRAVAUX DIRIGES N°1

EXERCICE 1

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse, d'équation suivante :

$$CH4(g) + H2O(g) = CO(g) + 3 H2(g)$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante, Ptot = 10 bar.

La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15.

Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

- 1) En utilisant la relation de Guldberg et Waage, exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de P° = 1 bar.
- 2) Exprimer le quotient de réaction Qr en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale Ptot et de P° . Calculer la valeur de Qr à l'instant initial.
- 3) Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
- 4) Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.

Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.

- 5) Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement ξ.
- 6) Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.

EXERCICE 2

On dissout 1,06 g de carbonate de calcium solide Na_2CO3 (M=106 g.mol⁻¹) dans 100 mL d'une solution tampon de pH 8,0.

Na2CO3 se dissout totalement selon la réaction de dissolution : Na₂CO3 \rightarrow 2 Na⁺ + CO3²⁻.

- 1. Tracer le diagramme de prédominance du système CO2 / HCO3⁻ et HCO3⁻/ CO3²-.
- **2.** Déterminer la composition de la solution (c'est à dire la concentration des espèces quantitativement présentes)
- **3.** Déterminer les concentrations des espèces présentes à l'état de traces. Données :

$$pKa(CO2/HCO3^{-}) = 6.3$$
; $pKa(HCO3^{-}/CO3^{2-}) = 10.3$

EXERCICE 3

On considère les couples :

 $HNO_2 / NO_2^ pK_{a1} = 3,3$ $C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$ $pK_{a2} = 4,5$ $CH_3COOH / CH_3COO^ pK_{a3} = 4,8$ NH_4^+ / NH_3 $pK_{a4} = 9,2$

- 1. Tracer une échelle verticale des pKa.
- **2.** Écrire les équations bilans des réactions suivantes, déterminer numériquement leur constante d'équilibre K° et conclure quant à l'avancement des réactions :
 - acide nitrique HNO2 avec ammoniaque NH3;
 - aniline C6H5NH2 avec ion ammonium NH4⁺;
 - acide acétique CH3COOH avec aniline C6H5NH2.

EXERCICE 4

A l'aide de la méthode de la réaction prépondérante, déterminer la concentration des espèces quantitativement présentes à l'état final quand on mélange : 0,10 mol de NaOH, 0,10 mol de NH4Cl et 0,10 mol de H2S dans 1 L d'eau.

Données:

NaOH et NH4Cl sont totalement dissociés en Na+ ; OH- d'une part et NH4+ ; Cl- d'autre part. pKa(NH4 $^+$ /NH3) = 9,2 ; pKa(H2S/HS $^-$) = 7,0 ; pKa(HS $^-$ /S 2 -) = 13,0

EXERCICE 5

On dispose d'une solution d'acide éthanoïque CH3COOH à 2,0 mol. L-1, d'une solution de potasse (K+; OH-) à 2,5 mol.L-1 et d'eau distillée.

Comment préparer 5 L d'une solution tampon de pH égal à 4,5 et de concentration 0,30 mol .L-1 ?

Données: pKa(CH3COOH/CH3COO-) = 4,8

EXERCICE 6

Courbes de distribution de l'EDTA L'EDTA est un polyacide noté HnY.

- 1. Déterminer le nombre d'acidité n.
- 2. Légender les 5 courbes.
- 3. Déterminer les pKa de l'EDTA.

