

# TD n°1 Chimie: Espèces physico-chimiques - La transformation chimique

## Masses molaires - Compositions de systèmes

### EXERCICE N°1: Extraction du deutérium

Les isotopes des éléments hydrogène et oxygène et leur fraction molaire sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

$^1H$	$^2H$ noté $D$ pour deutérium	
99,985 %	0,015 %	
$^{16}O$	$^{17}O$	$^{18}O$
99,759 %	0,037 %	0,204 %

Les variétés possibles de l'eau sont nombreuses. "L'eau lourde" correspond à l'oxyde de deutérium  $D_2O$  et à l'hydroxyde de deutérium  $^1HDO$ .

Déterminer le volume d'eau nécessaire à l'extraction d'un gramme de deutérium.

### EXERCICE N°2: Formule brute de la chalcoppyrite

La chalcoppyrite est un minerai mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est  $CuFe_xS_y$  (proportions molaires 1,  $x$  et  $y$  respectivement en  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $S$ ).

Une analyse massique grossière du minerai montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse,  $> 1/3$ ,  $< 1/3$ ,  $> 1/3$  respectivement en  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $S$ ).

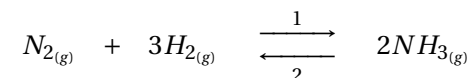
- En déduire les valeurs approchées de  $x$  et  $y$ .
- Adoptant pour valeurs exactes de  $x$  et  $y$  les plus petits entiers voisins de ceux-ci, préciser les proportions en masse exacte de soufre, fer et cuivre dans la chalcoppyrite.

**Données:**  $M_S = 32,06 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{Fe} = 55,84 \text{ g.mol}^{-1}$ , et  $M_{Cu} = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$

## Etude des équilibres chimiques

### EXERCICE N°3: Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

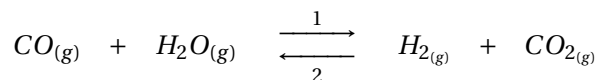
On introduit, dans une enceinte de volume  $V$  constant,  $n_1 = 3,0 \text{ mol}$  de  $H_2$  et  $n_2 = 1,0 \text{ mol}$  de  $N_2$  à la température fixée  $200^\circ C$ . La réaction se fait en phase gazeuse et conduit à la formation de l'ammoniac  $NH_3$ .



Quand l'équilibre est atteint, on mesure  $P = 1,0 \text{ bar}$  et on constate que le mélange contient 15,3% de  $NH_3$  en volume. On donne  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ . Calculer  $V$  et la constante d'équilibre  $K(200^\circ C)$ .

### EXERCICE N°4: Etude thermique de la réaction du "gaz à l'eau" - contact avec une enthalpie standard de réaction

On considère ici la réaction du gaz à l'eau abordée en cours:



L'évolution de la constante d'équilibre  $K^0(T)$  en fonction de la température est régie par la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d}{dT} \ln(K^0(T)) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

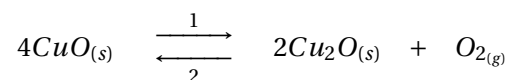
avec  $R = 8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$  la constante des gaz parfait et  $\Delta_r H^0$  grandeur appelée enthalpie standard de réaction qui correspond, lorsque la réaction se fait comme ici à pression constante, à la chaleur échangée entre le système chimique et l'extérieur pour réaliser 1 mole de réactions en sens 1; on supposera cette grandeur constante sur l'intervalle de température exploré.

On mesure la valeur de la constante de réaction pour deux températures distinctes:  $K^0(1000^0C) = 0,67$  et  $K^0(1273^0C) = 1,24$ .

Calculer  $\Delta_r H^0$  pour cette réaction.

#### EXERCICE N°5: Détermination d'un état final

On considère la réaction suivante de décomposition du monoxyde de cuivre II:



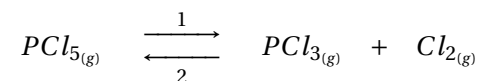
La constante d'équilibre à  $T = 1100 \text{ K}$  vaut  $K^0(1100 \text{ K}) = 0,122$ .

1. Dans une enceinte initialement vide de volume  $V = 10,0.10^{-3} \text{ m}^3$ , on introduit  $0,1 \text{ mol}$  de  $CuO$ ,  $0,01 \text{ mol}$  de  $Cu_2O$  et  $n_a = 0,01 \text{ mol}$  de  $O_2$ . On maintient l'enceinte à  $1000 \text{ K}$ . Déterminer l'état final du système, c'est à dire la concentration finale de tous les constituants du système.

2. Reprendre cette question pour les mêmes quantités initiales de  $CuO$  et  $Cu_2O$  introduites mais avec cette fois une quantité initiale de  $O_2$   $n_a = 0,02 \text{ mol}$ . Conclure.

#### EXERCICE N°6: Déchloration du pentachlorure de phosphore - déplacement de l'équilibre

On considère la réaction de décomposition du pentachlorure de phosphore réalisée à la température  $T = 500 \text{ K}$ :



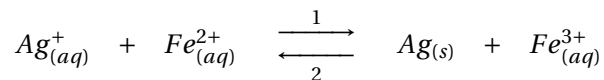
On donne la constante de réaction correspondante:  $K^0(500 \text{ K}) = 0,4687$

Sous  $P = 3,0 \text{ bar}$ , on mélange une quantité de matière  $0,15 \text{ mol}$  de  $PCl_{5(g)}$ ,  $0,40 \text{ mol}$  de  $PCl_{3(g)}$ , et  $0,1 \text{ mol}$  de  $Cl_{2(g)}$ .

1. Dans quel sens évolue le système?
2. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
3. A partir d'un équilibre, comment évolue le système si:
  - a. on augmente  $P$  à  $T$  constante;
  - b. on introduit du pentachlorure de phosphore à  $T$  et  $P$  constante;
  - c. on introduit du trichlorure de phosphore à  $T$  et  $P$  constante;
  - d. on introduit du dichlore à  $T$  et  $P$  constante;
  - e. on introduit du diazote  $N_2$  là encore à  $T$  et  $P$  constante.

#### EXERCICE N°7: Oxydation par les ions Argent (I)

Une solution de volume  $V = 500 \text{ mL}$ , contient des ions argent (I)  $Ag^+$ , des ions fer (II)  $Fe^{2+}$ , et fer (III)  $Fe^{3+}$  et un dépôt d'argent en poudre. Cette solution est le siège de la réaction:

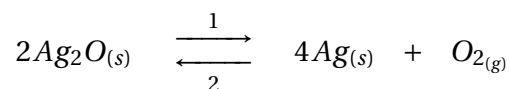


On donne la constante d'équilibre de cette réaction avec  $K^0 = 3,2$ .

- On suppose qu'initialement  $[\text{Ag}^{+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et  $n(\text{Ag}) = 10 \text{ mmol}$ .
  - Déterminer le sens d'évolution de la réaction.
  - Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre, ainsi que la composition du système à ce moment.
- La composition initiale du système est désormais:  $[\text{Ag}^{+}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , et  $n(\text{Ag}) = 50 \text{ mmol}$ . Reprendre alors les questions précédentes.

#### EXERCICE N°8: Dissociation de l'oxyde d'argent

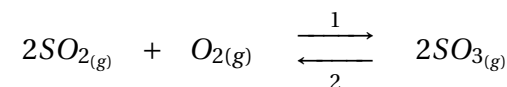
On considère l'équilibre de dissociation de l'oxyde d'argent:



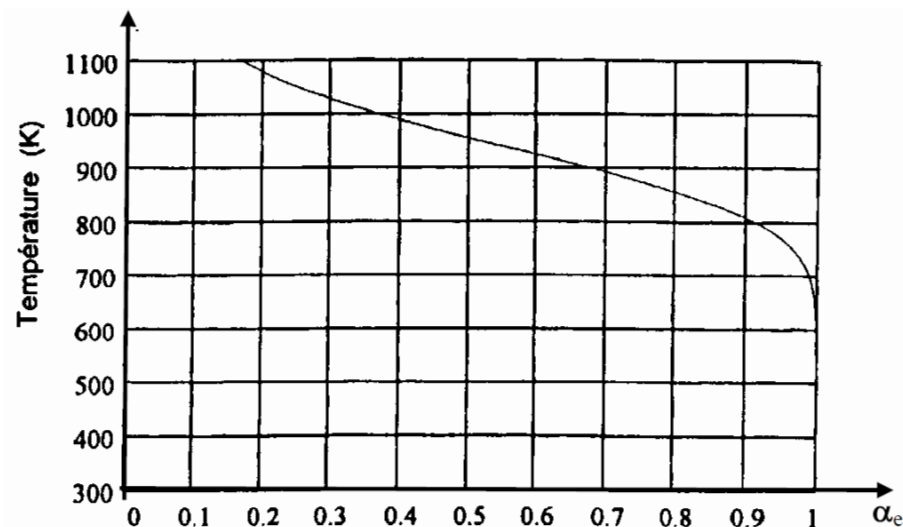
- A  $t = 98^{\circ}\text{C}$ , on mesure  $P_{\text{O}_2} = 23,5 \text{ mbar}$ . Calculer à cette température la constante d'équilibre.
- Dans un récipient de  $V = 2 \text{ L}$ , maintenu à  $98^{\circ}\text{C}$ , on introduit  $10 \text{ mmol}$  de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Calculer l'état final.
- Toujours à  $98^{\circ}\text{C}$ , on augmente progressivement le volume du réacteur.
  - Quel est l'effet de cette augmentation de volume?
  - Représenter  $P_{\text{O}_2} = f(V)$
- A l'état d'équilibre du 3., on ajoute  $1 \text{ mmol}$  de  $\text{O}_2$ . Que se passe-t-il? Déterminer l'état final.

#### EXERCICE N°9: Synthèse du trioxyde de soufre (procédé Bayer)

On considère la réaction de synthèse du trioxyde de soufre, précurseur de l'acide sulfurique dans le procédé de synthèse Bayer:



- Etablir l'équation reliant le taux de conversion  $\alpha_e$  de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  à l'équilibre et la constante d'équilibre  $K(T)$ , lorsque cette réaction est réalisée dans les proportions stœchiométriques des réactifs, sous la pression  $P$  et à la température  $T$  ( $\alpha = \text{quantité de } \text{SO}_2 \text{ transformée} / \text{quantité de } \text{SO}_2 \text{ initiale}$ )
- L'évolution exacte du taux de conversion  $\alpha_e$  en fonction de la température (la pression totale  $P$  demeurant constante et égale à  $1 \text{ bar}$ ), est représentée sur le graphique donné ci-dessous:



Donner les valeurs de  $\alpha_e$  pour  $T_1 = 900 \text{ K}$  et  $T_2 = 800 \text{ K}$ . En déduire les valeurs de la constante d'équilibre à ces deux températures.

- ③ En fait, le gaz utilisé est issu du grillage de  $PbS$  dans l'air et possède la composition molaire suivante:

6,5%  $SO_2$     11,5%  $O_2$     82%  $N_2$

- a. Partant de 100 moles de gaz ( $SO_2, O_2, N_2$ ), déterminer l'équation permettant de calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre, en fonction de la constante d'équilibre et de la pression totale  $P$ .
- b. On se place à une pression  $P = 1 \text{ bar}$  et à  $T_2$ ; calculer l'avancement à l'équilibre et en déduire le taux de conversion de  $SO_2$  en  $SO_3$ . Conclusion.