Travaux Dirigés de Chimie

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – Lycée Saint-Louis

Année 2019/2020

Table des matières

TD n° 1	Description d'un système chimique	1
Exercice n° 1 - Qu	antité de matière et fraction molaire	1
Exercice n° 2 - Ta	ux de conversion et avancement	1
Exercice n° 3 - Pre	ssions partielles	1
Exercice n° 4 - Ac	zivité et constante d'équilibre	2
Exercice n° 5 - Av	ancement et constante d'équilibre	2
Exercice n° 6 - Uti	lisation de la conductivité	3
Exercice n° 7 - Uti	lisation de la loi de Beer-Lambert	3

TD N° 1

Description d'un système chimique

Exercice n° 1 - Quantité de matière et fraction molaire

- 1. On considère que l'air est un mélange ne comportant que du diazote et du dioxygène. Sachant que $x(N_2) = 0,79$, déterminer la masse molaire moyenne de l'air.
- 2. On considère la combustion du méthane en dioxyde de carbon et en eau.
 - (a) Écrire l'équation de la réaction.
 - (b) Quelle doit être la fraction molaire initiale du méthane dans un mélange méthane-dioxygène pour que ce mélange soit stoechioémtrique?
 - (c) Quelle doit être cette fraction molaire pour un mélange méthane-air?

 $Donn\acute{e}es : M(N) = 14 \, \text{gmol}^{-1} \text{ et } M(O) = 16 \, \text{gmol}^{-1}.$

Exercice n° 2 - Taux de conversion et avancement

- 1. Rappeler la définition d'un paramètre extensif et d'un paramètre intensif.
- 2. La réaction d'oxydation catalytique du chlorure d'hydrogène par le dioxygène est mise à profit dans le procédé de Deacon de fabrication du dichlore. Sachant que cette réaction forme également de la vapeur d'eau, écrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les coefficients stoechiométriques entiers les plus petits possibles.
- 3. L'opération s'effectue en continu dans un réacteur, fonctionnant en régime permanent, sous pression constante. À l'entrée, le mélange réactionnel est uniquement constitué de chlorure d'hydrogène et de dioxygène, dans les proportions stoechiométriques.
 - (a) Déterminer les fractions molaires du mélange introduit dans le réacteur.
 - (b) Le taux de conversion, τ , est défini comme le quotient de la quantité de matière oxydé à la sortie du réacteur par la quantité initiale de chlorure d'hydrogène. Exprimer, en fonction de τ , les quantité s de matière des différents constituants à la sortie du réacteur. En déduire les fractions molaires du mélange sortant du réacteur.
 - (c) Déterminer la composition du mélange sortant du réacteur sachant qu'à 650 °C on a $\tau = 0, 49$.

Exercice n° 3 - Pressions partielles

- 1. (a) Rappeler la définition de la pression partielle d'un gaz. Exprimer la pression partielle d'un gaz parfait.
 - (b) Quelle relation existe-t-il entre la pression totale et les pressions partielles dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits?
 - (c) Exprimer la pression partielle d'un gaz en fonction de la pression totale dans ce cas.
- $2. \ \,$ Les pressions partielles des principaux constituants de l'atmosphère vénusienne sont :

$$p(CO_2) = 95 \,\text{bar}, \, p(N_2) = 3.5 \,\text{bar}, \, p(Ar) = 0.6 \,\text{bar} \,\text{et} \, p(O_2) = 0.3 \,\text{bar}$$

Calculer les valeurs numériques de la pression totale et de la molaire moyenne de cette atmosphère.

 $Donn\acute{e}s: M(N) = 14.0 \,\mathrm{gmol}^{-1}, M(O) = 16.0 \,\mathrm{gmol}^{-1}, M(Ar) = 39.9 \,\mathrm{gmol}^{-1}, M(C) = 12.0 \,\mathrm{gmol}^{-1}.$

Exercice n° 4 - Activité et constante d'équilibre

- 1. Donner l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique en fonction de l'activité des constituants physico-chimiques pour chacune des réactions ci-dessous.
 - (a) $9 C(s) + 2Al_2O_3(s) \rightleftharpoons 6 CO(g) + Al_4C_3(s)$
 - (b) $HCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$
 - (c) $3 O_2(g) \rightleftharpoons 2 O_3(g)$
 - (d) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$
 - (e) $H_2S(g) + Cl_2(g) \Longrightarrow 2 HCl(g) + S(s)$
 - (f) $NH_3(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$
 - (g) $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$
 - (h) $CH_3CO_2H(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3CO_2 (aq) + NH_4^+(aq)$
- 2. On s'intéresse aux trois réactions suivantes :

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{2} \mathcal{O}_2(\mathbf{g}) + \mathcal{C}\mathcal{O}(\mathbf{g}) & \Longleftrightarrow & \mathcal{C}\mathcal{O}_2(\mathbf{g}) \\ \mathcal{O}_2(\mathbf{g}) + \mathcal{C}(\mathbf{s}) & \Longleftrightarrow & \mathcal{C}\mathcal{O}_2(\mathbf{g}) \\ \frac{1}{2} \mathcal{O}_2(\mathbf{g}) + \mathcal{C}(\mathbf{s}) & \Longleftrightarrow & \mathcal{C}\mathcal{O}(\mathbf{g}) \end{array} \tag{1.1}$$

$$O_2(g) + C(s) \iff CO_2(g)$$
 (1.2)

$$\frac{1}{2}O_2(g) + C(s) \iff CO(g)$$
 (1.3)

- (a) Établir les expressions de K° pour ces trois réactions.
- (b) Montrer que (1.3) peut être obtenue par combinaison linéaire de (1.1) et (1.2).
- (c) Exprimer K_3° et en fonction de K_1° et K_2° .
- 3. On s'intéresse aux trois réactions suivantes :

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \iff HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
 (1.4)

$$\mathrm{HS^{-}(aq)} + \mathrm{H_{2}O(l)} \quad \Longleftrightarrow \quad \mathrm{S^{2-}(aq)} + \mathrm{H_{3}O^{+}(aq)} \tag{1.5}$$

$$H_2S(aq) + 2H_2O(l) \iff S^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq)$$
 (1.6)

- (a) Établir les expressions de K° pour ces trois réactions.
- (b) Montrer que (1.6) peut être obtenue par combinaison linéaire de (1.4) et (1.5).
- (c) Exprimer K_6° et en fonction de K_4° et K_3° .

Exercice n° 5 - Avancement et constante d'équilibre

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction :

$$CO(g) + 2H_2(g) \Longrightarrow CH_3OH(g)$$

On admet que tous les gaz suivent la loi des gaz parfaits. On désignera CO(g) par A, $H_2(g)$ par B et $CH_3OH(g)$ par C. Ainsi les quantités de matière des trois constituants sont n_A pour CO, n_B pour H_2 et n_C pour CH_3OH . a est la quantité de matière initiale de CO, b celle en H_2 et c celle en $\mathrm{CH}_3\mathrm{OH}.$ On définit le taux de conversion du monoxyde de carbone par $\tau = \frac{\xi}{a}$. On prendra $R = 8{,}314\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$.

Lors d'un expérience menée à 309 °C, sous la pression constante de 172,2 bar, la composition chimique du mélange à l'équilibre est, en fraction molaire :

x_A	x_B	x_C	gaz inertes
x_A	x_B		x_D
0,135	0,609	0,213	0,043

- 1. Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K^{\circ}(T_1)$ à $T_1 = 309 \,^{\circ}\text{C}$.
- 2. Le mélange à l'équilibre précédent a été obtenu à partir des conditions initiales suivantes : $a = 1,00 \,\mathrm{mol}$ et $c=0.00\,\mathrm{mol}$. Calculer l'avancement à l'équilibre $\xi_{\mathrm{\acute{e}q}}$ ainsi que les quantités de matière b et d pour les gaz inertes présents dans le réacteur.
- 3. On considère un mélange initial stoechiométrique tel que $c=d=0.00\,\mathrm{mol}$. La température est fixée à $T_2=523\,\mathrm{K}$. À cette température $K^{\circ}(T_2) = 2.0 \times 10^{-3}$. On désire qu'à l'équilibre le taux de conversion soit $\tau_{\text{éq}} = 0.80$. Sous quelle pression totale P faudra-t-il travailler?

Exercice n° 6 - Utilisation de la conductivité

On étudie par conductimétrie le dosage de 25,0 mL d'un solution de bromure d'hydrogène à $0,040 \, \text{mol} \, \text{L}^{-1}$ par une solution de potasse à $1,0 \, \text{mol} \, \text{L}^{-1}$.

- 1. Quel est le volume $V_{\text{\'eq}}$ à verser pour atteindre l'équivalence? Quelle conclusion peut-on en tirer?
- 2. Calculer la conductivité σ de la solution initiale et celle du mélange obtenu à l'équivalence.
- 3. Soit V le volume de solution de potasse ajouté. On définit le taux d'équivalence, x, par $x=\frac{V}{V_{\text{éq}}}$.
 - (a) Exprimer la conductivité de la solution contenue dans le bécher en fonction de x.
 - (b) Quel est l'aspect de la courbe correspondante.
 - (c) Comment repère-t-on l'équivalence?
 - (d) Interpréter les variations de la conductivité $\sigma(x)$.

ion	H_3O^+	K^{+}	Br^-	HO^-
$10^4 \lambda_0 \; (\text{en S m}^2 \text{mol}^{-1})$	350	73,5	78,1	199

Exercice n° 7 - Utilisation de la loi de Beer-Lambert

On se propose de déterminer la teneur d'un composé alimentaire en deux de ses constituants (carotène et vitamine A) que l'on peut extraire simultanément par un traitement approprié. À partir de 10 grammes du composé alimentaire, on a obtenu $25\,\mathrm{cm}^3$ d'une solution S de ces deux constituants dans le chloroforme.

Le tableau ci-contre indique les absorbances mesurées à deux longueurs d'onde différentes ($\lambda_1=328\,\mathrm{nm}$) et $\lambda_2=458\,\mathrm{nm}$), dans la même cuve ($\ell=1\,\mathrm{cm}$), de la solution S et de deux solutions de référence S_1 et S_2 contenant, pour la première, 10 mg de vitamine A par litre de solvant, et pour la seconde, 10 mg de carotène par litre de solvant.

En déduire la teneur en vitamine A et en carotène du composé alimentaire étudié (une matière grasse).

	S	S_1	S_2
$A(\lambda_1)$	0,530	1,550	0,340
$A(\lambda_2)$	0,480	0,000	2,200