

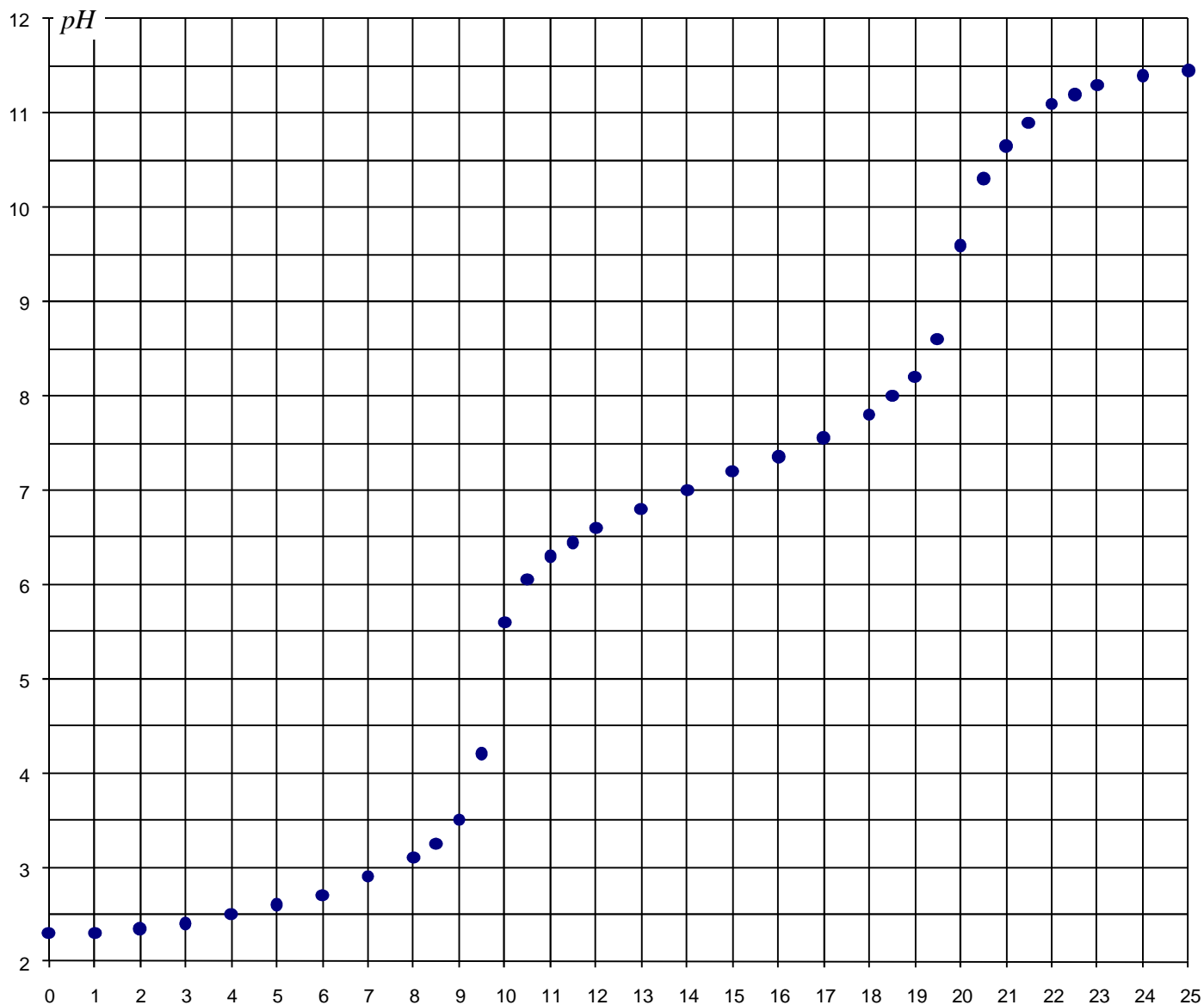
THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION CHIMIQUE

Exercices portant sur le programme de première année

1. Dosage pH-métrique de H_3PO_4 par OH^-

Un volume $V_a = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide phosphorique de concentration c_a inconnue est placé dans le bécher. Dans la burette se trouve une solution titrante de soude de concentration connue $c_b = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

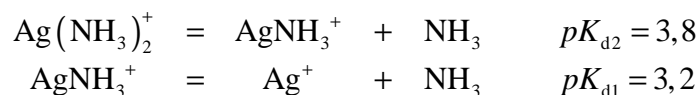
Le pH de la solution est mesuré au pH -mètre en fonction du volume versé et le graphe $pH = f(V_b)$ est soigneusement reporté ci-dessous.



1. Écrire les réactions de dosage successives. Déterminer les volumes équivalents et en déduire la concentration de la solution d'acide phosphorique.
2. On s'intéresse au second dosage : montrer, par une mesure de la pente $\frac{dpH}{dV_b}$ que nous avons affaire à un domaine de Henderson caractéristique du dosage d'un acide faible par une base forte. En déduire la valeur du pK_{a2} de la deuxième acidité de l'acide phosphorique.
3. On s'intéresse au premier dosage : montrer que la valeur initiale du pH permet de déterminer la valeur du pK_{a1} de la première acidité de l'acide phosphorique. Cette valeur est-elle confirmée à la première demi équivalence ?
4. Est-il possible de déterminer, à partir de ces mesures, la valeur du pK_{a3} de la troisième acidité de l'acide phosphorique ?

2. Étude des complexes ammineargent

Les ions argent forment deux complexes avec l'ammoniac, l'ion ammineargent(I) et l'ion diammineargent(I). Les constantes de dissociation successives sont les suivantes :



- 1 - Montrer que l'ion ammineargent(I) ne peut jamais être prédominant en solution aqueuse et représenter le diagramme de prédominance $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.
- 2 - Établir les diagrammes logarithmiques représentant $p\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $p\text{AgNH}_3^+$ et $p\text{Ag}^+$ en fonction de $p\text{NH}_3$.

3. Précipitation préférentielle

- 1 - Les ions argent Ag^+ forment, en présence d'ions hydroxyde OH^- , un hydroxyde $\text{AgOH}_{(s)}$. Le produit de solubilité à 25°C a pour valeur $K_{s1} = 2,5 \times 10^{-8}$. Montrer que les solutions concentrées de sels d'argent sont nécessairement neutres ou acides.
- 2 - Les ions argent Ag^+ font précipiter les ions sulfate SO_4^{2-} . Le produit de solubilité à 25°C a pour valeur $K_{s2} = 1,6 \times 10^{-5}$. Peut-il se faire que l'on observe simultanément, à l'équilibre thermodynamique, les deux précipités $\text{AgOH}_{(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$?
- 3 - Établir un diagramme de prédominance à deux dimensions ($p\text{SO}_4^{2-}$, pH) établissant les domaines d'existence de chaque précipité pour une concentration $c_{\text{Ag}^+} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Synthèse de l'ammoniac

Considérons la réaction de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$

- 1 - Le milieu réactionnel est constitué initialement de dihydrogène et de diazote dans les proportions stœchiométriques de la réaction. Montrer que, pour toute évolution, les réactifs restent dans les mêmes proportions.

- 2 - Le milieu réactionnel est constitué initialement de dihydrogène et de diazote dans des proportions égales. Montrer que, pour toute évolution, bien que le diazote disparaisse, son titre molaire est constant.
- 3 - Le milieu réactionnel est initialement un mélange de dihydrogène et de diazote dans des proportions quelconques. Exprimer l'évolution des titres molaires x_{N_2} , x_{H_2} et x_{NH_3} dans le système réactionnel en fonction du taux de conversion du diazote $\alpha = \xi/x_0 n_0$ où n_0 est la quantité totale initiale de matière et x_0 le titre molaire initial en diazote.
- 4 - On veut représenter graphiquement l'évolution d'un tel système dans un diagramme plan en portant les titres molaires x_{N_2} en abscisse et x_{H_2} en ordonnée. Montrer que le point représentatif de la constitution du système chimique décrit un segment de droite qui dépend de la constitution initiale du mélange.
- 5 - Sur un tel diagramme, représenter les évolutions *a priori* envisageables d'un système chimique ayant les conditions initiales suivantes :
- 75 % de H_2 et 25 % de N_2
 - 50 % de H_2 et 50 % de N_2
 - 25 % de H_2 et 75 % de N_2

Commenter chacun de ces cas particuliers et indiquer, pour chaque cas, la valeur maximale de α .

5. Enthalpies de réaction chimique

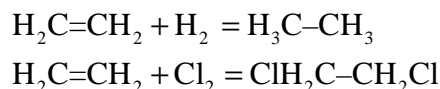
On trouve dans les tables de constantes thermodynamiques les chaleurs de réaction de combustion dans l'oxygène, à pression constante, des composés ci-dessous, mesurées à 25°C sous une pression $p^0 = 1$ bar, les produits de combustion étant $CO_{2(gaz)}$, $H_2O_{(liq)}$ et aussi $Cl_{2(gaz)}$ dans le dernier cas.

méthane	CH_4	$\Delta_r H^0 = -889,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
éthane	H_3C-CH_3	$\Delta_r H^0 = -1558,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
éthylène	$H_2C=CH_2$	$\Delta_r H^0 = -1409,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
dichloroéthane	ClH_2C-CH_2Cl	$\Delta_r H^0 = -1548,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

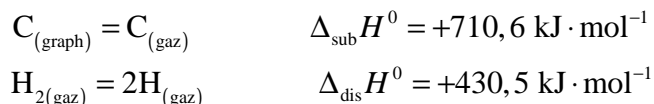
- 1 - Calculer les enthalpies de formation du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du dichloroéthane connaissant les enthalpies standard de formation de $CO_{2(gaz)}$ et $H_2O_{(liq)}$ mesurées à 25°C.

eau liquide	$H_2O_{(liq)}$	$\Delta_f H^0 = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
gaz carbonique	$CO_{2(gaz)}$	$\Delta_f H^0 = -393,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 2 - Calculer les enthalpies standard des réactions suivantes :



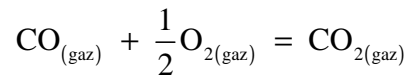
- 3 - A 25°C, on connaît l'enthalpie molaire de sublimation du graphite ainsi que l'enthalpie molaire de dissociation du dihydrogène :



Calculer les énergies molaires des liaisons C-H, C-C et de la double liaison éthylénique C=C.

2. Brûleur à monoxyde de carbone

La combustion du monoxyde de carbone dans l'air est réalisée dans un brûleur fonctionnant à la pression constante $p^0 = 1 \text{ bar}$. Il se forme du dioxyde de carbone par une réaction totale :



Les gaz sont introduits dans le brûleur à la température $T_1 = 298 \text{ K}$. L'air sera considéré comme un mélange gazeux constitué de 20% d'oxygène et de 80% d'azote.

Donnée : $\Delta_r H^0(T_1) = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - En considérant que les capacités thermiques des gaz sont indépendantes de la température, déterminer la température de flamme T_{F1} lorsque l'apport en oxygène correspond à la stœchiométrie de la réaction.

Valeurs numériques : $C_{pm}(\text{N}_2) = 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C_{pm}(\text{CO}_2) = 39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2 - En réalité, les capacités thermiques des gaz sont des fonctions croissantes de la température et cela fait que la température T_{F1} n'est pas atteinte. Dans l'hypothèse d'une réaction stœchiométrique dans l'air et sachant que les capacités thermiques des gaz sont des fonctions affines de la température de la forme $C_{pm} = a + bT$, montrer que la température de flamme T_{F2} est donnée par une équation algébrique du second degré.

Application numérique : calculer T_{F2} pour les valeurs numériques de a et b données par le tableau suivant.

	$a \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$b \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$
CO	27,6	$5,02 \times 10^{-3}$
O ₂	34,6	$1,08 \times 10^{-3}$
N ₂	28,3	$2,54 \times 10^{-3}$
CO ₂	32,2	$2,22 \times 10^{-2}$

3 - Par défaut ou par excès d'oxygène, la réaction peut ne pas être stœchiométrique. Pour n moles de monoxyde de carbone brûlées, nous noterons $nx/2$ la quantité de dioxygène apportée. Établir les équations donnant la température finale en fonction de x , dans le cas d'un défaut d'oxygène et dans le cas d'un excès d'oxygène. À l'aide d'un grapheur, représenter la fonction $T_F(x)$. Commenter le résultat.