

## *TD 1 Thermodynamique chimique*

### A - GAZ PARFAITS ( $PV = n R T$ )

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg} ; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} ; \quad 1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$$

1. Sachant que 1 mole de gaz parfait occupe un volume de 22,414 L à 0° C sous 1 atmosphère, calculer la valeur de la constante R des gaz parfaits.
  - a) en L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et en L.bar.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.
  - b) dans le système international - unités ?
  - c) en cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (1 cal = 4,18 J)

2. Un mélange gazeux qui se compose de 21 g de diazote, 12,8 g de dioxygène et 8,8 g de CO<sub>2</sub> à une pression de 2 bars à la température de 27 °C.

Calculer :

- la fraction molaire de chaque gaz,
- la pression partielle de chaque gaz,
- le volume total du mélange
- le volume partiel de chaque gaz

### B – INTRODUCTION AU PREMIER PRINCIPE

3. On ajoute un glaçon de 3 g à - 8 °C à 25 g d'eau à 25 °C. Quelle est la température finale du système ? On considèrera les deux systèmes eau et glaçon comme un grand système isolé. A l'équilibre, le système est entièrement liquide.

$$\text{Capacité calorifique de la glace } C_p = 0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Capacité calorifique de l'eau liquide } C_p = 1,0 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Chaleur latente de fusion de la glace } 79,7 \text{ cal. g}^{-1}$$

4. L'expiration de l'air pendant la respiration nécessite un travail car l'air doit être expulsé des poumons s'opposant ainsi à la pression atmosphérique. Sachant que le volume d'air expiré est en moyenne de 0,5L (valeur typique d'un adulte en bonne santé), calculer le travail à chaque expiration.

5. Un gaz parfait dans un état initial  $p_1, V_1, T_1$  parcourt le cycle composé des 3 transformations suivantes :

a) *compression isotherme* jusqu'à la pression  $p_2 = 2 p_1$ ,

b) *détente isobare* qui redonne au volume de gaz sa valeur initiale  $V_1$ ,

c) *refroidissement isochore* qui ramène la pression et la température du gaz à leurs valeurs initiales  $p_1$  et  $T_1$ .

1) Calculer  $p, V, T$  à la fin de chaque étape. Représenter le cycle dans un diagramme  $p, V$

2) Calculer pour chaque transformation a, b et c, les valeurs de  $W, Q$  et  $\Delta U$ .

Vérifier que  $\Delta U$  est une fonction d'état.

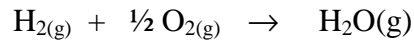
$$\text{On donne : } p_1 = 10^5 \text{ Pa, } V_1 = 50 \text{ L ; } T_1 = 334,15 \text{ K ; } C_p = 29,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercices supplémentaires

6. a) Soit un mélange gazeux de dihydrogène (0,4 mol) et de dioxygène (0,6 mol) sous la pression initiale  $p = 2$  bar.

Calculer les fractions molaires et les pressions partielles des constituants du mélange.

b) La réaction suivante a lieu :



Calculer la composition du système en fractions molaires et pressions partielles lorsque :

-1/ la moitié de  $\text{H}_2$  a réagi.

-2/ le quart de  $\text{O}_2$  a réagi.

-3/ la réaction est totale.

7. Calculer le travail effectué par un système au sein duquel une réaction aboutit à la formation de 2 moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  à  $25^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique.

8. Un échantillon de sérum de masse de 25g est refroidi de 290K à 275K à pression constante par extraction d'une énergie de 1,2kJ sous forme de chaleur. Estimer la capacité calorifique massique de l'échantillon

## *TD 2 Thermodynamique chimique*

### *1<sup>er</sup> principe*

1. Sachant que l'enthalpie molaire standard de dissolution de  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$  vaut  $28,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , prévoir le signe de la variation de température et calculer  $\Delta T$  quand on dissout  $10,0 \text{ g}$  de nitrate d'ammonium dans  $50 \text{ g H}_2\text{O}$  (sachet réfrigérant d'urgence). On considère que le système est isolé.

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1} ; M_{\text{NH}_4 \text{NO}_3} = 80,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

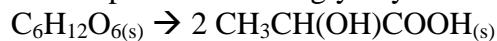
2. Dans les cellules biologiques qui ont une provision abondante d' $\text{O}_2$ , le glucose est complètement oxydé en  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ . Les cellules musculaires peuvent être privées d' $\text{O}_2$  pendant un exercice intense et, dans ce cas, une molécule de glucose peut être convertie en deux molécules d'acide lactique par le processus de glycolyse.

a- Ecrire les équations de combustion du glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}$  et de l'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}_{(\text{s})}$

b- Déterminer théoriquement l'enthalpie standard de combustion du glucose à partir des enthalpies standard de formation

c- Connaissant l'enthalpie de combustion de l'acide lactique et les données d'énergie de liaison, en déduire l'enthalpie de sublimation de l'acide lactique

d- A l'aide des enthalpies standard associées à ces deux réactions de combustion, calculer l'enthalpie standard de glycolyse :



d- Ya t'il un intérêt biologique dans l'oxydation complète du glucose comparé à la glycolyse? Expliquer votre réponse.

Données à  $298,15 \text{ K}$ :

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}) = -1268 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

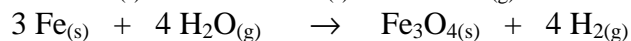
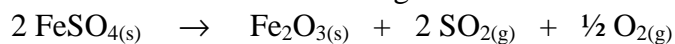
$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}) = -2808 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}_{(\text{s})}) = -1344 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_i(\text{C}=\text{O}) = 464 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Calculez à  $50^\circ \text{C}$  l'enthalpie de la réaction de combustion du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ l}$

4. Calculer la variation d'énergie interne à  $25^\circ \text{C}$  des réactions suivantes :



On donne, à  $25^\circ \text{C}$ , les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

$$\text{Fe SO}_{4(\text{s})} : - 922,5 ; \quad \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} : - 822,1 ; \quad \text{Fe}_3 \text{O}_{4(\text{s})} : - 1117,1 ; \quad \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} : - 241,8$$

$$\text{SO}_{2(\text{g})} : - 298,8$$

## Exercices supplémentaires

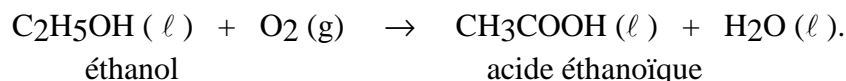
5. La combustion à pression constante et sous 1 atmosphère d'une quantité à déterminer d'éthanol liquide en présence de 22,4 litres d'oxygène, dégage 342,76 kJ à 273,15 K.

a) Ecrire la réaction de combustion de l'éthanol.

b) Calculer la quantité molaire d'éthanol utilisé, sachant qu'il reste après la réaction 5,6 L d'oxygène (273,15 K, 1 atmosphère) non utilisé.

c) Calculer l'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol.

d) Sachant qu'à 273,15 K, l'enthalpie molaire de combustion de l'acide éthanóique est - 873,62 kJ. mol<sup>-1</sup>, calculer l'enthalpie de la réaction suivante à cette même température :



6. A partir des données numériques suivantes :

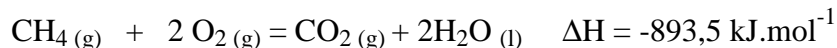
- enthalpie de formation à 298 K :

$$\text{CO}_2 (\text{g}) = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{l}) = -486,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- enthalpie de combustion :



- enthalpie de vaporisation de l'eau : 43,5 kJ.mol<sup>-1</sup> à 100 °C

- valeurs des Cp : Cp (CH<sub>4</sub>, g) = 37,6 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> ; Cp(CO, g) = 31,3 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> ;

$$\text{Cp}(\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Calculer l'enthalpie de formation de H<sub>2</sub>O (g) à 298 K.

b) Calculez ΔH à 298 K pour la réaction :



(Examen de Janvier 2006)

7. Calculer la variation d'enthalpie pour la transformation de 3 moles d'ammoniac de l'état solide à -100°C sous une pression de 1 bar, à l'état gazeux à 25 ° sous une pression de 5 bars.

Données (sous une pression de 1 bar) :

Fusion de NH<sub>3</sub> : T<sub>fus</sub> = - 78 °C ; ΔH°<sub>fus</sub> = 5,63 kJ.mol<sup>-1</sup>

Vaporisation de NH<sub>3</sub> T<sub>vap</sub> = - 33 °C ; ΔH°<sub>vap</sub> = 23,2 kJ.mol<sup>-1</sup>

$$\text{C}_p (\text{NH}_3 \text{ solide}) = 35,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_p (\text{NH}_3 \text{ liquide}) = 74,82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_p (\text{NH}_3 \text{ gaz}) = 33,61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(Examen de Janvier 2006)

## *TD 3 Thermodynamique chimique*

### *2<sup>ème</sup> principe*

1. Sans consulter de table thermodynamique, indiquer quelles sont les transformations suivantes qui sont accompagnées d'une variation d'entropie positive. (On supposera que tous les gaz sont parfaits).

a) Vaporisation du benzène.

b) Combustion de l'éthane gazeux.

c)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_s \rightarrow \text{CuSO}_4_s + 5 \text{H}_2\text{O}_l$

d) Contraction d'un gaz parfait à température constante

e) Augmentation de la température d'1 gaz parfait à pression constante.

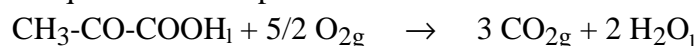
2. 1 mole d'éthane passe de 10 °C à 50 °C sous la pression atmosphérique.

Calculer  $\Delta S$ . ( $C_p = 1,4 + 42 \cdot 10^{-3} T \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

3. Calculer la variation d'entropie lors de la combustion de 1 mole de méthane à 25 °C sous 1 atmosphère.

4. On peut lire, dans les tables thermodynamiques que l'entropie standard  $S^\circ$  du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , à l'état liquide, vaut  $126,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K. A partir de cette valeur, pouvez-vous calculer l'entropie du méthanol gazeux à 370 K ? ( $C_p \text{ CH}_3\text{OH}(\text{g}) = 43,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

5. Calculer la variation d'enthalpie libre standard correspondant à l'oxydation totale d'une mole d'acide pyruvique à 298 K d'après la réaction :



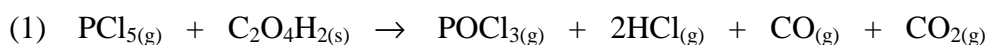
sachant que les enthalpies libres standard de formation des réactifs et des produits sont :

$$\Delta G^\circ_f, \text{CH}_3\text{-CO-COOH}_l = -116,16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -56,69 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f, \text{CO}_2(\text{g}) = -94,26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. On prépare l'oxychlorure de phosphore à partir du pentachlorure de phosphore et de l'acide oxalique anhydre selon la réaction :



a) Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction à 25 °C à partir des données suivantes :

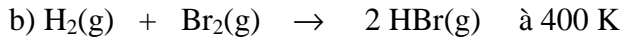
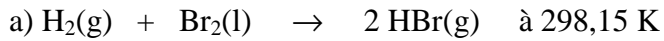
	$\text{PCl}_{5(\text{g})}$	$\text{POCl}_{3(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (298) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-398,94	-592,0	-92,29	-110,5	-393,5	-287,86
$S^\circ (298) \text{ (J mol}^{-1} \text{K}^{-1}\text{)}$	352,7	324,6	186,7	197,9	213,61	69,53

On sait de plus que la combustion de 1 mole d'acide oxalique *dégage* (l'eau étant formée à l'état liquide) 251,9 kJ, à la température de 25 °C et à pression constante.

b) Calculer la variation d'entropie qui accompagne la réaction (1) sachant que l'entropie molaire de l'acide oxalique solide vaut  $S^\circ (298) = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

c) En déduire la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  (298) de la réaction (1).

7. Quelles sont les variations d'entropie standard des réactions :



On donne :

température de vaporisation de  $\text{Br}_2(\text{l})$  : 332,35 K

$\Delta H^\circ$  vaporisation de  $\text{Br}_2(\text{l})$  : 29,45 kJ.mol<sup>-1</sup>

	$\text{HBr}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$\text{Br}_2(\text{g})$
$S^\circ$ (298,15) J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	198,3	130,6	152,15	
$\overline{C}_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	29,26	28,84	75,65	35,95

### Exercice supplémentaire

8. Calculer la variation d'entropie à 298,15 K des réactions suivantes :



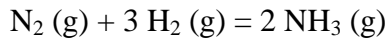
A l'aide d'un cycle convenablement choisi utilisant ces 3 réactions, vérifier que l'entropie est une fonction d'état.

Montrer que la réaction (2) est spontanée à 25 °C .

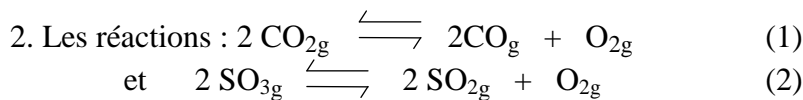
## TD4 Equilibres chimiques

### 1. Calcul d'une constante d'équilibre

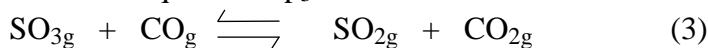
Calculez la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 298 K et montrez comment elle est liée aux pressions partielles des espèces en équilibre quand les gaz sont considérés comme parfaits.



Donnée :  $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



ont respectivement pour constantes d'équilibre  $K_{p1}$  et  $K_{p2}$ . Quelle est l'expression de la constante d'équilibre  $K_{p3}$  de la réaction en fonction de  $K_{p1}$  et  $K_{p2}$  ?



Quel serait l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre (3) ?

Quel serait l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) ?

3. A partir d'un mélange initial composé de  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_2$ , on récupère à l'équilibre, un mélange  $\text{SO}_3/\text{SO}_2/\text{O}_2$  dans le rapport molaire 8,2/1,6/0,2. Ces composés étant liés par la réaction :



quelle est la composition du mélange initial  $\text{SO}_3/\text{SO}_2$  ?

4. A 450 °C, le mélange gazeux suivant (pourcentages en volumes) :  $\text{I}_2$  : 20%,  $\text{H}_2$  : 10%,  $\text{HI}$  : 70% est-il en équilibre ou évolue-t-il ? dans quel sens ? Calculer la composition à l'équilibre.

On donne  $K_p = 46$  à 450 °C.

5. Dans un réacteur de 5 litres on introduit 0,20 mol de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et 0,060 mol de  $\text{SO}_2$  à 371 K. La pression initiale est de 1,60 bar.

Il se produit la réaction  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

La pression augmente et se stabilise à 2,40 bar.

a/ Quelle est la fraction de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  consommée par la réaction ?

b/ Calculez les pressions partielles à l'équilibre. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à cette température ?

c/ Indiquez le signe de  $\Delta G_r^\circ$ . Peut-on prévoir le signe de  $\Delta S_r^\circ$  ?

d/ En quoi l'état d'équilibre final diffèrerait-il si le réacteur ne contenait pas de  $\text{SO}_2$  initialement ?

### 6. Température et constante d'équilibre

Pour l'hydrolyse de l'ATP à 37°C,  $\Delta_r H^\circ = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = + 34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . En supposant que ces grandeurs restent constantes, estimez la température à laquelle la constante d'équilibre de l'hydrolyse de l'ATP devient supérieure à 1.

7. Enthalpie et température :

Quelle est l'enthalpie standard d'une réaction pour laquelle la constante d'équilibre est (a) doublée, (b) réduite de moitié lorsque la température est augmentée de 10 K en partant de 298 K ?

8. Estimation d'un degré de dissociation à l'équilibre :

L'enthalpie libre standard de réaction pour la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  en  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  est de  $+118,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 2300K. Quel est le degré de dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  à 2300K sous 1 bar ?

### Exercices supplémentaires

9. La constante  $K^\circ$  (ou  $K_p$  si P exprimée en bar) de la réduction de  $\text{CO}_2$  par le carbone graphite en  $\text{CO}(\text{g})$  vaut 10 à 817 °C.

1/ Ecrire l'équation bilan du système en équilibre, en précisant l'état physique des constituants.

2/ On fait réagir dans une enceinte de volume  $V = 50 \text{ l}$

a) 1 kg de  $\text{C}_{\text{graphite}}$  et 100 moles de  $\text{CO}_2$

b) 0,100 kg de  $\text{C}_{\text{graphite}}$  et 100 moles de  $\text{CO}_2$

Dans chaque cas décrire l'évolution du système ainsi que sa composition en fin de réaction, à 817 °C.

*Données :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$ ;  $R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$*

10. Un mélange composé initialement de 1 mole d'un alcool  $\text{R-OH}$  et d'une mole d'un acide carboxylique  $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ , pris à 25 °C, évolue vers un état d'équilibre dont la composition est de 0,82 mole en  $\text{R}'\text{CO}_2\text{R}$ .

Calculez la constante  $K^\circ(298)$  de cet équilibre.

Quelles sont les proportions d'alcool et d'acide qu'il faut mélanger pour obtenir 0,99 mole d'ester à partir d'une mole d'alcool ?



**TD5 ACIDES-BASES****Calcul de pH**

## 1. Identification des fonctions acide/base :

De nombreuses espèces acides se trouvent dans les systèmes vivants. Ecrivez les équilibres de transfert de protons en solution aqueuse pour les acides d'intérêt biologique suivants : (a) l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (b) l'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ , (c) l'acide glutamique  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , (d) la glycine  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$  et l'acide oxalique  $(\text{HOCCOOH})$ , (e) le chlorure d'ammonium  $(\text{NH}_4\text{Cl})$

## 2. On introduit 2,8 g de potasse KOH dans 4 litres d'eau.

1/ Calculer la concentration en potasse de la solution et son pH.

2/ On prélève  $40 \text{ cm}^3$  de la solution précédente que l'on étend à 1 litre en ajoutant de l'eau. Calculer le pH de la nouvelle solution.

$M_{\text{K}} = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

3. Quel est le pH d'une solution de HCl à  $5.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  ?

## 4. pH et pOH :

Pour les applications biologiques et médicales, nous avons souvent besoin de considérer les équilibres de transfert de protons à la température corporelle ( $37^\circ\text{C}$ ). La valeur du  $K_e$  de l'eau à la température corporelle est de  $2,5 \cdot 10^{-14}$ . (a) Quelles sont les valeurs de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et du pH de l'eau neutre à  $37^\circ\text{C}$  ? (b) Quelle est la concentration molaire des ions  $\text{OH}^-$  et quel est le pOH de l'eau neutre à  $37^\circ\text{C}$  ?

5. Quel est le  $\text{pK}_a$  d'une monobase faible ionisée à 2% lorsque sa concentration est de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

## 6. pH de mélanges acide/base

Calculez la concentration molaire en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et le pH des solutions suivantes :

- (a)  $25 \text{ cm}^3$  de  $\text{HCl}(\text{aq})$  à  $0,144 \text{ M}$  ont été ajoutés à  $25 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  à  $0,125 \text{ M}$ ,
- (b)  $25 \text{ cm}^3$  de  $\text{HCl}(\text{aq})$  à  $0,15 \text{ M}$  ont été ajoutés à  $35 \text{ cm}^3$  de  $\text{KOH}(\text{aq})$  à  $0,15 \text{ M}$ ,
- (c)  $21,2 \text{ cm}^3$  de  $\text{HNO}_3(\text{aq})$  à  $0,22 \text{ M}$  ont été ajoutés à  $10 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  à  $0,30 \text{ M}$ ,

7. pH et  $\text{pK}_a$  d'un mélange d'acide et de sa base

Il existe plusieurs acides et bases organiques dans nos cellules et leur présence modifie le pH intracellulaire. Il est donc très utile d'être capable d'estimer le pH des solutions acides et basiques et de faire des déductions à partir de ces valeurs. Le pH d'une solution contenant des concentrations égales en acide lactique et lactate de sodium est de 3,08. (a) Quelles sont les valeurs du  $\text{pK}_a$  et du  $K_a$  de l'acide lactique ? (b) Quel devrait être le pH si l'acide est deux fois plus concentré que le sel ?

## 8. Composition d'une solution d'un diacide

Des concentrations appréciables de sels (potassium et calcium) d'acide oxalique  $(\text{COOH})_2$  sont présentes dans de nombreuses plantes à feuilles vertes, telles que la rhubarbe et les épinards. Calculez les concentrations molaires en  $\text{HOCCO}_2^-$ , en  $(\text{CO}_2)_2^{2-}$ , en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en  $\text{OH}^-$  dans une solution de  $(\text{COOH})_2(\text{aq})$  à  $0,15 \text{ M}$ . (Données :  $\text{pK}_{A1} = 1,2$  et  $\text{pK}_{A2} = 4,3$ )

### Exercices supplémentaires

9. Soient les réactifs acide-base :



Ecrire les équations bilan d'après l'échelle d'acidité dans l'eau, en justifiant s'il s'agit d'un équilibre ou d'une réaction quasi-totale.

$$pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,8 \quad ; \quad pK_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5 \quad ; \quad pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,15$$

10. Calculer le pH et le coefficient de dissociation  $\alpha$  d'une solution aqueuse d'acide nitreux

HNO<sub>2</sub> de concentration C, dans les 3 cas suivants :

$$C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \quad ; \quad C_2 = 0,0025 \text{ mol.L}^{-1} \quad ; \quad C_3 = 45 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$pK_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,35$$

11. On dispose des solutions suivantes :

$$\text{NH}_4\text{Cl} \text{ à } 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad , \quad \text{NH}_3 \text{ à } 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \text{ à } 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad , \quad \text{NaCH}_3\text{CO}_2 \text{ à } 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad , \quad \text{NaOH} \text{ à } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25 \quad ; \quad pK_A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,75$$

Comment préparer 200 cm<sup>3</sup> de solution tampon de pH 4,9 ? 9,85 ? 4,75 ?

**Examen janvier 2012(1h)****Exercice 1**

1. Ecrire les 3 réactions chimiques correspondantes aux valeurs de  $\Delta H^\circ$  indiquées ci-dessous à 298°K :

Réaction 1 : Formation du dioxyde de carbone gazeux,  $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)_g = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réaction 2 : Formation de l'eau liquide,  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})_l = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réaction 3 : Combustion de le méthanol liquide,  $\Delta H^\circ_{\text{combust.}}(\text{CH}_3\text{OH})_l = -638,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. Calculer le  $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH})_l$ .

**Exercice 2**

Soit l'équilibre suivant :  $2 \text{SO}_3(g) \Leftrightarrow \text{O}_2(g) + 2 \text{SO}_2(g)$

La constante  $K_p$  relative à cet équilibre vaut :

$3,14 \cdot 10^{-4}$  à la température de 900°K et  $3,52 \cdot 10^{-3}$  à la température de 1000°K.

*N.B. Les constantes d'équilibres sont données à partir de pressions en bar. Les calculs seront donc effectués en conservant les pressions en bar. On considère les gaz comme parfaits ( $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )*

- Quelle est la variation d'enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  de cette réaction, en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température considéré ?
- Dans un réacteur de volume  $V = 10 \text{ L}$  à une température de **1000K** on mesure à l'équilibre de la réaction, les pressions partielles suivantes :

$P(\text{O}_2) = 0.02 \text{ bar}$  et  $P(\text{SO}_2) = 0.04 \text{ bar}$

- Exprimer la constante  $K_p$  en fonction des pressions partielles à l'équilibre (en bar) et en déduire la pression partielle de  $\text{SO}_3$  à l'équilibre.
- Calculer la pression totale et le nombre total de moles à l'équilibre

**Exercice 3**

Calculer la variation d'entropie lorsqu'on fait passer 3 moles de glace à -10 °C en eau liquide à 45°C à pression constante

*Données :*

$C_p(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 38 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie de fusion :  $\Delta H_{\text{fus}} = 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Examen janvier 2013 (1h)

### Propriétés et utilisations de l'acide Stéarique

L'acide stéarique de formule  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$  est un acide gras saturé abondant dans toutes les graisses animales et végétales. A température ambiante, il forme un solide blanc. Il sert industriellement à produire des huiles, des bougies et du savon

### Exercice 1 – Combustion d'une bougie

Lorsqu'une bougie se consume, la vapeur de cire qui réagit avec l'oxygène (combustion) est principalement l'acide stéarique.

1. Ecrire la réaction de combustion de l'acide stéarique
2. Calculer l'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion.
3. Prévoir le signe de la variation d'entropie. Justifier
4. A partir du signe de ces 2 grandeurs thermodynamiques, prévoir le signe de la variation d'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C. Cette réaction est elle spontanée ? Justifier.
5. On considère que la bougie contient 3,5g d'acide stéarique et qu'elle est introduite allumée dans un flacon contenant 500 mL de dioxygène à pression atmosphérique ( $p=1\text{atm}$ ) et à 25°C. On observe que la bougie s'éteint très rapidement
  - a. Faire un bilan de matière en moles du système à l'état initial
  - b. Ecrire l'avancement de la réaction décrivant l'évolution du système
  - c. Calculer l'avancement maximal (la réaction étant totale) et en déduire le réactif limitant. L'observation confirme t'elle la nature du réactif limitant ? Expliquer
  - d. Calculer la masse d'acide stéarique ayant disparu

#### Données :

Masse Molaire de l'acide stéarique :  $284 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits  $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Enthalpies de formation standard à 25°C ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :

Acide stéarique (solide)  $-953,95$  ;  $\text{CO}_2(\text{g}) : -393$  ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : -242$

### Exercice 2 – Etude d'une eau savonneuse

Un savon, le stéarate de sodium, de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ , a été préparé à partir de Soude et de graisse animale contenant de l'acide stéarique

1. Les réactions chimiques en jeu
  - a. Ecrire la réaction totale de dissolution de ce savon dans l'eau. Les ions obtenus ont-ils un caractère acide ou basique ?
  - b. Ecrire l'équilibre acido-basique en jeu à partir de l'ion acide ou basique obtenu.
2. Préparation de la solution savonneuse  
On prépare une solution savonneuse à partir de 0.613g de savon  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa})$  dans 200mL d'eau
  - a. Calculer la concentration  $C_0$  obtenue.
  - b. Calculer le pH de la solution savonneuse

#### Données :

Masse Molaire du savon  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa} : 306 \text{ g.mol}^{-1}$

$pK_A$  de l'acide stéarique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} / \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- = 4,8$

### Question Bonus :

Expliquer et justifier par quelques phrases pourquoi les processus vivants qui tendent vers une organisation de la matière respectent le deuxième principe la thermodynamique.