

## TD Description d'un système chimique en réaction

"Le chimiste me paraît être un voyageur qui gravit une montagne sans limite, des nuages masquent sa perspective, il croit de loin voir le but en ces arbres, ces paysages grandioses au-delà desquels rien ne se dessine. Mais à peine est-il arrivé près d'eux et a-t-il franchi le brouillard que derrière cet horizon d'autres se dressent toujours enveloppés de la brume trompeuse. Et il lui vient le désir fou d'aller toujours plus loin, d'arriver là où il n'y aura plus rien que lui contemplant les splendeurs qu'il aura laissées en arrière. D'ailleurs cette téméraire et orgueilleuse ascension lui permet de voir tant de merveilles, qu'elle le captive. Il se prend à rêver ce qui pourrait être au-delà et son intuition ne le trompe pas."

**Georges Auguste Darzens, chimiste et médecin français (1867-1954)**

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### Exercice 1 : Avancements de réaction

Partie 1 : réaction homogène

On étudie la réaction en phase gazeuse :  $2 \text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

On suppose cette réaction totale dans les conditions opératoires choisies. Calculer l'avancement final si l'on part de :

1°) un mélange d'une mole d'ammoniac et d'une mole de dioxygène

2°) un mélange d'une mole d'ammoniac et de 10 moles d'air.

Partie 2 : mélange hétérogène

On étudie la réaction suivante :  $\text{NH}_4\text{I}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{HI}_{(g)}$

Dans un récipient de volume  $V = 10,0 \text{ L}$ , initialement vide et maintenu à  $300 \text{ K}$ , la pression se stabilise à  $705 \text{ mm Hg}$  après avoir introduit une masse  $m$  de  $\text{NH}_4\text{I}_{(s)}$ . Calculer l'avancement de la réaction et la valeur minimale de  $m$ .

Données :  $1 \text{ bar} = 750 \text{ mm Hg} = 10^5 \text{ Pa}$  ; masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $N = 14,0$  ;  $H = 1,00$  ;  $I = 126,9$ .

### Exercice 2 : Synthèse du trioxyde de soufre

On considère l'équilibre en phase gazeuse :  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ , à  $T = 800 \text{ K}$  et sous  $P = 1 \text{ bar}$  fixées.

La constante d'équilibre à  $800 \text{ K}$  vaut  $K^\circ = 1,21 \cdot 10^{10}$ .

A l'état initial, le système contient  $7,00$  moles de  $\text{SO}_2$ ,  $10,0$  moles de  $\text{O}_2$  et  $83,0$  moles de  $\text{N}_2$ .

1°) Exprimer  $K^\circ$  en fonction de  $P$  et de l'avancement.

2°) Déterminer la quantité restante de  $\text{SO}_2$  à l'équilibre.

### Exercice 3 : Équilibre de dimérisation de $\text{NO}_2_{(g)}$

On étudie à la température  $T$ , et sous la pression  $P$ , un système contenant initialement  $n_0$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$ . Pour  $P = 1,0 \text{ bar}$ , et une température comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$ , il s'établit l'équilibre en phase gazeuse suivant, de constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  :



On mesure la densité du mélange par rapport à l'air aux deux températures :

T (°C)	25	45
densité	2,68	2,34

À la température  $T$ , on note  $\alpha$  le coefficient de dissociation de  $\text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$ .

On considère les constituants du mélange comme parfaits.

1°) Donner la relation existant entre  $d$  et  $\alpha$ . On rappelle que la masse molaire moyenne de l'air vaut  $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2°) Calculer  $\alpha$  et la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  aux deux températures.

### Exercice 4 : Dissociation thermique de l'eau (d'après Agro)

On chauffe de la vapeur d'eau pure sous une pression fixée  $P = 1,00 \text{ bar}$ . Il se produit la réaction suivante en phase gazeuse, de constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  :

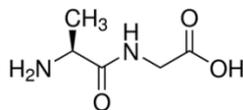


1°) Calculer les valeurs de la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  à  $T_1 = 1500 \text{ K}$  et à  $T_2 = 2000 \text{ K}$ , sachant que la fraction molaire de dihydrogène vaut respectivement  $1,92 \cdot 10^{-4}$  et  $6,00 \cdot 10^{-4}$ .

2°) On travaille désormais à la température d'inversion  $T_i$ , sous  $P = 30,0 \text{ bar}$ , et l'on part d'un mélange équimolaire ( $1,00 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$ ,  $1,00 \text{ mol}$  de  $\text{O}_2$  et  $1,00 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Prévoir le sens spontané d'évolution du système. Donnée :  $K^\circ(T_i) = 1$ .

### Exercice 5 : Formation d'un dipeptide

Dans une solution aqueuse de  $\text{pH } 7$ , à  $310 \text{ K}$ , l'alanine réagit sur la glycine pour donner le dipeptide noté Ala-Gly, selon l'équilibre :  $\text{Ala}_{(aq)} + \text{Gly}_{(aq)} = \text{Ala-Gly}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$



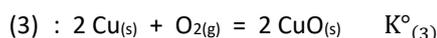
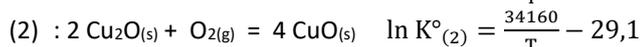
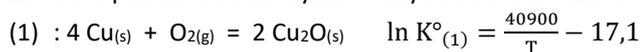
Dans ces conditions, la constante thermodynamique d'équilibre vaut  $K^{\circ} = 1,23 \cdot 10^{-3}$ . On étudie 2 cas :

1°) Dans 1 L d'eau, on mélange 0,100 mole d'alanine et 0,100 mole de glycine. Déterminer l'état d'équilibre.

2°) Dans 1 L d'eau, on mélange 0,100 mole d'alanine, 0,100 mole de glycine et  $2,00 \cdot 10^{-3}$  mole de Ala-Gly. Le système est-il à initialement à l'équilibre thermodynamique ? Si non, déterminer l'état d'équilibre.

### Exercice 6 : Oxydation du cuivre (d'après Vêto)

Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$ . On donne :



1°) Déterminer  $\ln K^{\circ}_{(3)} = f(T)$ .

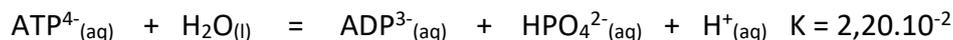
2°) On se place à  $T = 300 \text{ K}$ . Calculer  $(P_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$  pour (1), (2) et (3).

3°) On considère un objet en cuivre laissé à l'air libre.

- Estimer la pression partielle en dioxygène et les quotients de réaction. Conclure.
- Déduire la forme stable de l'élément cuivre dans l'air à  $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Pourquoi peut-on néanmoins conserver des objets en cuivre ?

### Exercice 7 : Evolution et équilibre (d'après Agro-Vêto 2013)

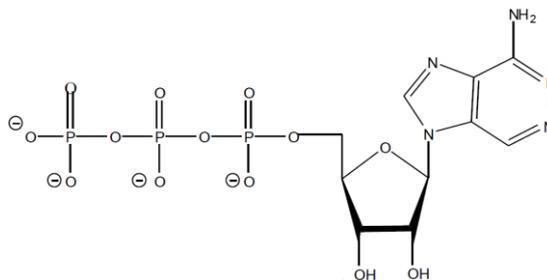
On considère la réaction d'hydrolyse de l' $\text{ATP}^{4-}$  en  $\text{ADP}^{3-}$  à  $T = 298 \text{ K}$ .



On considère un milieu tamponné à  $\text{pH} = 7,0$  dans lequel les concentrations molaires volumiques initiales des réactants sont les suivantes :

	$\text{ADP}^{3-}$	$\text{ATP}^{4-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$C_i \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$

- En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on observer ?
- Calculer les concentrations molaires volumiques à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction d'équation (1). Que peut-on en conclure ? Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de  $K^{\circ}$  ? Commenter brièvement.



### Eléments de réponse

1. P1 : 1°)  $\xi_f = 0,4 \text{ mol.}$  ; 2°)  $\xi_f = 0,5 \text{ mol.}$  P2 :  $\xi = 0,188 \text{ mol}$  ;  $m_{\text{min}} = 27,3 \text{ g.}$

2. 1°)  $K^{\circ} = \frac{(2\xi)^2(100-\xi)P^{\circ}}{(7-2\xi)^2(10-\xi)P}$  ; 2°)  $n_{\text{SO}_2, \text{eq}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

3. 1°)  $d = \frac{3,17}{1+\alpha}$  ; 2°) à  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  :  $\alpha = 0,18$  /  $K^{\circ} = 0,14$  ; à  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$  :  $\alpha = 0,35$  /  $K^{\circ} = 0,56$ .

4. 1°)  $K^{\circ} \approx \frac{x_{\text{H}_2}^3}{2}$  ; soit  $K^{\circ}_1 = 3,54 \cdot 10^{-12}$  et  $K^{\circ}_2 = 1,08 \cdot 10^{-10}$  ; 2°) sens indirect

5. 1°)  $[\text{Ala-Gly}] = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 2°)  $[\text{Ala-Gly}] = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Ala}] = [\text{Gly}] = 0,102 \text{ mol.L}^{-1}$

6. 1°)  $\ln K^{\circ}_{(3)} = \frac{37530}{T} - 23,1$  ;

2°)  $K^{\circ}_1 = 6,1 \cdot 10^{51}$  et  $P(\text{O}_2)_1 = 1,6 \cdot 10^{-52} \text{ bar}$  ;  $K^{\circ}_2 = 6,5 \cdot 10^{36}$  et  $P(\text{O}_2)_2 = 1,5 \cdot 10^{-37} \text{ bar}$  ;  $K^{\circ}_3 = 2,0 \cdot 10^{44}$  et  $P(\text{O}_2)_3 = 5,0 \cdot 10^{-45} \text{ bar}$  ; 3°)  $Q = 5 \ll K^{\circ}_i$ .