

Applications de cours :

La combustion complète du méthane produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Écrire l'équation-bilan. Dresser le tableau d'avancement. On fait réagir 2 mol de méthane avec 3 mol de dioxygène. On suppose la combustion totale et les produits initialement absents.

Exercices :**□ Exercice 6.1. Equilibre en phase aqueuse ★ (Critère d'évolution d'un système chimique)**

On considère un système de volume 20 mL évoluant selon la réaction bilan



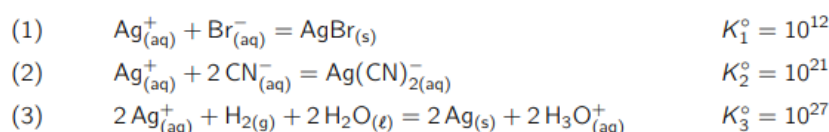
Sa constante d'équilibre à 25°C vaut $K^\circ = 10^{-1,60} = 2,5 \times 10^{-2}$.

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux conditions initiales suivantes :

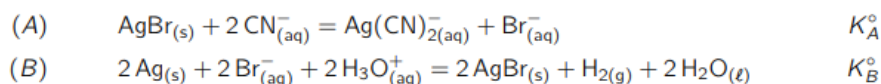
1. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i$.

□ Exercice 6.2. Manipulation de constantes d'équilibre ★ (Exprimer un constante d'équilibre)

On donne les constantes d'équilibre associées aux transformations suivantes :

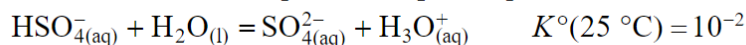


En déduire les constantes d'équilibre des réactions ci-dessous :

**□ Exercice 6.3. Transformation totale ? ★★ (Tableau d'avancement, taux d'avancement)**

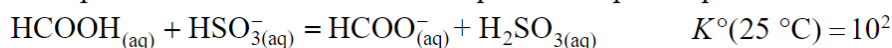
On cherche à évaluer l'influence de plusieurs facteurs sur le taux d'avancement final de plusieurs transformations acido-basiques.

1. Considérons la transformation chimique décrite par l'équation :



- a) Initialement, les ions hydrogènesulfate HSO_4^- sont introduits à la concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final de la transformation, défini comme le rapport de l'avancement final sur l'avancement maximal de la transformation. Commenter.
- b) Même question si $c = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure.

2. Considérons à présent la transformation chimique décrite par l'équation :



- a) Initialement, les deux réactifs sont introduits à la même concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux d'avancement final de la transformation.
- b) Même question si la concentration initiale de l'acide méthanoïque est $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la concentration initiale des ions hydrogènesulfite est égale à $10c$. Conclure.

3. Que montrent les résultats précédents ?

□ **Exercice 6.4. Transformation d'oxydo-réduction ★★ (Evolution d'une transformation)**

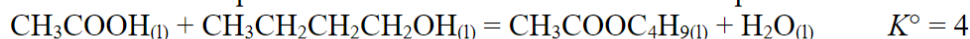
Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre de masse $m_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ g}$ et un fil d'argent de masse $m_{\text{Ag}} = 0,50 \text{ g}$ bien décapés.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre les ions Ag^+ et le cuivre solide, avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. On donne la constante d'équilibre associée à cette équation à 25°C : $K^\circ = 2,2 \cdot 10^{15}$.
2. Calculer la valeur du quotient de réaction associé à l'équation précédente dans l'état initial du système. En déduire le sens de l'évolution spontanée du système.
3. Déterminer la composition du système dans l'état final de la transformation.

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

□ **Exercice 6.5. Synthèse d'un ester ★★ (Evolution d'une transformation)**

On réalise la synthèse de l'éthanoate de butyle en faisant réagir l'acide éthanoïque CH_3COOH sur le butan-1-ol. On donne l'équation de la réaction et la constante d'équilibre associée :



Cette transformation se déroule en phase liquide (les liquides étant supposés tous miscibles). On admet que l'activité de chaque liquide est égale à sa fraction molaire dans le mélange.

Dans un ballon, on introduit 58,0 mL d'acide éthanoïque pur, 92,0 mL de butan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

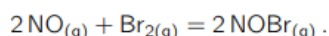
On chauffe à reflux le mélange réactionnel. L'avancement de la réaction est suivi de la façon suivante : à intervalles réguliers, on prélève quelques mL du mélange réactionnel, que l'on plonge dans un bain eau-glace, et on dose l'acide restant par une solution aqueuse de soude.

1. Calculer les quantités de matière initiales des deux réactifs.
2. À la date $t = 30 \text{ min}$, il reste 0,762 mol d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel. Calculer le quotient de réaction à la date $t = 30 \text{ min}$. Le système est-il à l'équilibre ?
3. Calculer le rendement final de la synthèse.

Données : masses molaires $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
masses volumiques $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\rho_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,810 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

□ **Exercice 6.6. Equilibre en phase gazeuse ★★★ (Pressions partielles, Loi des GP)**

On étudie la réaction



Considérons un réacteur fermé de volume constant $V = 2 \text{ L}$ maintenu à température constante $T = 60^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédent vaut $K^\circ = 13,2$. On y introduit $n_1 = 7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NO et $n_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de Br_2 . On donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la pression initiale p_0 dans le réacteur.
2. Construire le tableau d'avancement relatif à cette réaction. On ajoutera une colonne n_{tot} qui contient la quantité de matière totale de gaz.
3. Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_1 , n_2 , de l'avancement ξ et de la pression initiale p_0 .
4. Établir l'équation qu'il faudrait résoudre pour déterminer l'avancement ξ_f dans l'état final.
5. En vous aidant du tracé de la fonction $f(u) = \frac{4u^2}{(n_1 - 2u)^2(n_2 - u)}$ ci-contre (où u est en moles), déterminer la valeur de ξ_f .
6. Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

