

Chapitre C1

Transformations chimiques

I Systèmes physico-chimiques

I.1) Définitions

I.2) Description

II Transformation d'un système

II.1) Types de transformations

II.2) Équation de réaction

II.3) Avancement de réaction

III État d'équilibre

III.1) Activité d'une espèce chimique

III.2) Quotient réactionnel

III.3) Loi d'action de masse

III.4) Critère d'évolution spontanée

III.5) État final

Notions et contenus	Capacités exigibles
Système physico-chimique	
Espèces physico-chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique.	Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
Variables intensives et extensives.	Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable.
Transformation chimique d'un système	
Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	<i>Capacité expérimentale : déterminer une constante d'équilibre.</i>
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. <i>Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.</i>

Questions de cours

- Énoncer la loi des gaz parfaits. Établir l'expression de la pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits en fonction de la pression totale.
- Donner l'expression de l'activité chimique d'un gaz parfait, d'un constituant de phase condensée, d'un soluté.
- Définir le quotient réactionnel d'une transformation chimique.
- Énoncer la loi d'action de masse.
- Énoncer le critère d'évolution spontané d'un système chimique et le justifier.

Exercice de cours A. Systèmes physico-chimiques

Recenser les espèces chimiques présentes dans les 4 systèmes chimiques suivants, et calculer leur quantité de matière. On se place à pression et température ambiantes $P = 1013 \text{ hPa}$ et $\theta = 20^\circ\text{C}$

1. un glaçon de 25 g.
2. l'air de la salle de classe (parallélépipède de dimensions $8 \text{ m} \times 14 \text{ m} \times 2,5 \text{ m}$)
3. une solution aqueuse de 50 mL de concentration $9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium.
4. une bouteille de 750 mL de vin contenant 14 % d'éthanol en volume.

Données :

- composition de l'air (en pourcentages molaires) : $\text{O}_2 = 78\%$; $\text{N}_2 = 21\%$; $\text{Ar} = 1\%$.
- masses molaires : $M(\text{Ar}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}_2) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice de cours B. Tableau d'avancement

L'action du carbone C sur l'oxyde de cuivre CuO produit du cuivre et du dioxyde de carbone. La réaction est totale.

1. Écrire l'équation de réaction modélisant cette transformation.
2. On mélange 0,2 mol de carbone, 0,3 mol d'oxyde de cuivre et 0,1 mol de dioxyde de carbone. Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique.
3. Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal. En déduire la composition du système dans l'état final.

Exercice de cours C. Expression de quotients réactionnels

1. $\text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$
2. $\text{SO}_2(\text{g}) = \text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g})$
3. $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
4. $\text{Mg(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2(\text{g})$

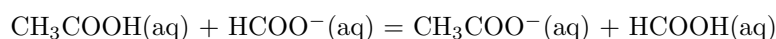
Exercice de cours D. Synthèse de l'ammoniac

En milieu gazeux, la synthèse de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ peut s'effectuer en portant à haute température ($T = 600^\circ\text{C}$) un mélange de diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$. Initialement, dans un réacteur de volume constant $V = 500 \text{ L}$ on introduit 100,0 mol de diazote et 300,0 mol de dihydrogène.

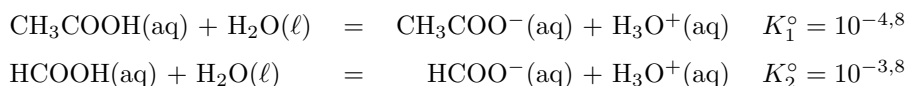
1. Déterminer la valeur de la pression initiale.
2. Écrire l'équation de la réaction. Dresser un tableau d'avancement.
3. La pression finale est de 56,6 bar. En déduire la composition du système dans l'état final.
4. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction à 600°C .

Exercice de cours E. Réaction acido-basique

On considère la réaction en phase aqueuse suivante, de constante d'équilibre K° :



On donne les constantes d'équilibre relatives aux réactions de dissociation dans l'eau des acides suivantes :



1. Exprimer K° en fonction de K_1° et K_2° .
2. Prédire le sens d'évolution de la réaction dans chacune des situations initiales suivantes (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

cas	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{HCOO}^-]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{HCOOH}]$
(a)	0,10	0,10	0	0
(b)	0,10	0,10	0,10	0,10
(c)	1	0,10	0,10	0,10

3. Déterminer la composition dans l'état final pour chacun des cas.

Exercice 1. Décomposition du pentachlorure de phosphore (★★)

On introduit $n_0 = 0,5$ mol de PCl_5 dans un récipient fermé et indéformable de volume $V_0 = 2,05$ L, à la température $T_0 = 455$ K maintenue constante. On obtient l'équilibre homogène en phase gazeuse, d'équation : $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, et de constante d'équilibre $K^\circ = 8,0$.

1. Exprimer puis calculer la pression initiale p_0 .
2. Exprimer la pression partielle à l'équilibre de chaque constituant en fonction de l'avancement de réaction ξ_{eq} et de p_0 .
3. Déterminer la valeur numérique de ξ_{eq} . Quel est le taux d'avancement final ?
4. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 0,10 mol de dichlore Cl_2 (sans changer la température). Comment évoluera le système après cet ajout ?

Exercice 2. Réaction quasi-totale (★★)

En milieu aqueux, on mélange un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$) concentrée à $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution d'eau de brome ($\text{Br}_2(\text{aq})$) concentrée à $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La constante d'équilibre de la réaction d'équation $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) = 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ vaut $K^\circ = 3,6 \times 10^{15}$ à la température de l'expérience.

1. Déterminer la composition du système à l'instant où l'on a mis en contact les deux solutions, mais où on suppose qu'aucune réaction n'a encore eu lieu.
2. On suppose la réaction quasi-totale. En déduire quel sera le réactif quasi-limitant (celui dont il ne restera presque plus rien à l'état final) et la valeur approchée de l'avancement à l'équilibre.
3. En déduire les concentrations de toutes les espèces (sauf le réactif quasi-limitant) à l'état final.
4. Relier la constante K° aux concentrations à l'équilibre des espèces. En déduire la concentration finale en réactif quasi-limitant. Commenter.

Exercice 3. Calcination du carbonate de calcium (★★)

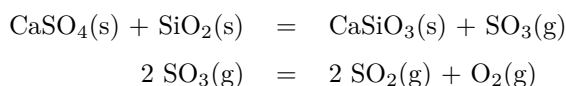
On étudie la réaction d'équation : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, de constante d'équilibre $K^\circ = 0,20$ à 1093 K.

Soit un récipient indéformable de volume $V = 10$ L, vidé au préalable de son air, et maintenu à la température constante de 1093 K. On introduit progressivement une quantité de matière n en carbonate de calcium solide et on mesure la pression p à l'intérieur de l'enceinte.

1. Lorsque l'équilibre est établi, calculer la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{eq} dans l'enceinte. Les gaz sont supposés parfaits.
2. Caractériser l'état final (composition, pression) dans le cas où $n < n_{eq}$.
3. Même question dans le cas où $n > n_{eq}$.
4. Tracer le graphe $p = f(n)$.

Exercice 4. Équilibres simultanés (★★★)

On étudie la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $\text{CaSO}_4(\text{s})$) en présence de sable (silice $\text{SiO}_2(\text{s})$). Ce procédé met en jeu deux équilibres simultanés :



Dans un récipient de volume fixé $V = 10,0$ L initialement vide, on introduit 1,00 mol de chacun des deux réactifs à la température $T = 1400$ K maintenue constante. À cette température, les constantes d'équilibre des deux réactions précédentes sont respectivement $K_1^\circ = 0,950$ et $K_2^\circ = 400$. On constate que les réactifs sont encore présents dans l'état final.

1. Exprimer les constantes d'équilibres en fonction des pressions partielles p_{SO_3} et p_{O_2} à l'équilibre.
2. En déduire les quantités de matière des gaz présents à l'équilibre simultané des deux réactions.
3. Déterminer les avancements des deux réactions à l'équilibre et en déduire les quantités restantes des réactifs solides.

Réponses

Exercice 1 : 1. $p_0 = 9,2$ bar ; 3. $\xi_{eq} = 0,30$ mol.

Exercice 2 : 1. $[\text{K}^+]_i = [\text{I}^-]_i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}_2]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2. $x_{eq} \approx 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3 : 1. $n_{eq} = 2,2 \times 10^{-2}$ mol.

Exercice 4 : 2. $n_{eq}(\text{SO}_3) = 0,082$ mol ; $n_{eq}(\text{O}_2) = 0,385$ mol ; $n_{eq}(\text{SO}_2) = 0,771$ mol ; 3. $\xi_{1,eq} = 0,852$ mol ; $\xi_{2,eq} = 0,385$ mol.