

# Description d'un système physico-chimique et de son évolution vers un état final

Travaux Dirigés

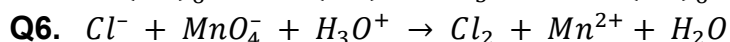
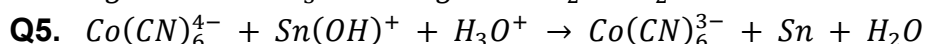
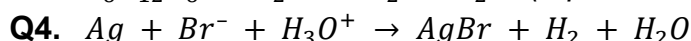
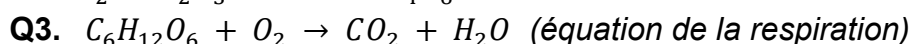
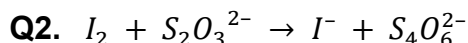
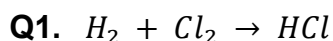
## Exemples de questions de cours

- Définir (expression et unité) pour une espèce chimique : la quantité de matière, la concentration molaire, la concentration massique, la fraction molaire, la masse volumique, la densité.
- Gaz parfait : donner l'équation des gaz parfaits, définir la pression partielle d'un gaz, donner la relation entre la pression partielle et la fraction molaire, définir le volume molaire.
- Définir l'avancement (molaire) d'une réaction  $\xi$ .
- Définir l'activité pour un solvant, un soluté en solution aqueuse, un solide, un gaz.
- Définir le quotient de réaction  $Q_r$ , associé à une réaction chimique à partir des activités et donner l'expression de l'activité dans le cas d'un solvant, d'un solide ou liquide pur, d'un gaz ou d'un soluté (le professeur pourra donner une application directe sur une équation-bilan fournie).
- Citer la loi d'action de masse. Donner la loi d'évolution vers l'équilibre : énoncé et application à la prévision du sens d'évolution spontanée (distinguer  $Q_{r,i} = K^0$ ,  $Q_{r,i} > K^0$ ,  $Q_{r,i} < K^0$ ).
- Définir une réaction totale et donner la relation entre  $\xi_f$  et  $\xi_{max}$ . Donner un critère sur  $K^0$  permettant de prévoir si une réaction est totale.
- Définir une réaction équilibrée et la relation entre  $\xi_f$  et  $\xi_{max}$  pour une telle réaction.

## Savoir-faire

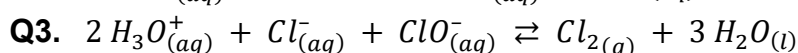
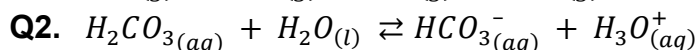
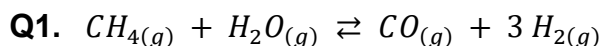
### Savoir-faire 1 - Équilibrer des équations-bilan

Équilibrer les équations bilan suivantes :



### Savoir-faire 2 - Exprimer le quotient de réaction d'une réaction chimique

Donner l'expression du quotient de réaction des réactions suivantes :



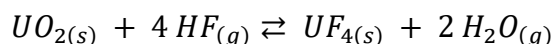
### Savoir-faire 3 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique

On considère la réaction  $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3 H_{2(g)}$ . Dans les conditions proches des conditions industrielles ( $T = 950^\circ\text{C}$  et  $P = 10 \text{ bar}$ ), on a une constante d'équilibre  $K^0 = 10,6 \cdot 10^3$ .

Si on insère  $n_1 = 4$  mol de méthane,  $n_2 = 8$  mol d'eau,  $n_3 = 6$  mol de monoxyde de carbone et  $n_4 = 2$  mol de dihydrogène, dans quel sens la réaction se fera-t-elle ?

**Savoir-faire 4 - Déterminer l'état final d'une réaction totale ou quasi-totale**

On considère la réaction totale :

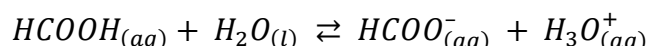


- Q1.** Si on part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium  $UO_2$  et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène  $HF$ , quel sera l'état final ?
- Q2.** Même question en partant de 0,25 mol de dioxyde d'uranium et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène.

Donnée :  $K^0 = 6,8 \times 10^4$

**Savoir-faire 5 - Déterminer l'état final d'une réaction équilibrée en connaissant la valeur de la constante d'équilibre**

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Cette solution est le siège de la réaction d'équation :



avec  $K^0 = 10^{-3.8}$  à  $25^\circ$ . A l'instant initial, aucun des produits n'est présent.

- Q1.** Déterminer la composition du système à l'équilibre.

**Savoir-faire 6 - Déterminer une constante d'équilibre en connaissant l'état final d'une réaction chimique**

On considère la réaction  $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ .

Les pressions partielles à l'équilibre sont :  $p(NH_3) = 2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(N_2) = 8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  et  $p(H_2) = 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ .

- Q1.** Calculer la constante d'équilibre.

**Savoir-faire 7 - Manipulation de constantes d'équilibre**

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

- (1)  $Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgBr_{(s)}$   $K_1^0 = 10^{12}$
- (2)  $Ag^+_{(aq)} + 2 CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-_{(aq)}$   $K_2^0 = 10^{21}$
- (3)  $2 Ag^+_{(aq)} + H_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2 Ag_{(s)} + 2 H_3O^+_{(aq)}$   $K_3^0 = 10^{27}$

- Q1.** En déduire les constantes d'équilibre des réactions :

- (A)  $AgBr_{(s)} + 2 CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$
- (B)  $2 Ag_{(s)} + 2 Br^-_{(aq)} + 2 H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 AgBr_{(s)} + H_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$

**Exercices d'entraînement****Exercice 1. Composition d'un grenat**

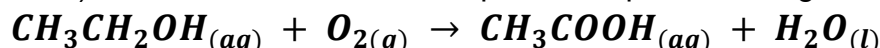
Le grenat est un minéral se formant à grande profondeur. Il est principalement constitué d'oxydes de silicium, de fer et d'aluminium. On donne ci-dessous la composition d'un échantillon de grenat.

| Oxydes            | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO   | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO <sub>2</sub> |
|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|
| Masses molaires   | 60,09            | 101,96                         | 71,85 | 40,30 | 56,07 | 79,87            | 70,94            |
| Fraction massique | 38,30            | 21,45                          | 34,60 | 3,53  | 0,91  | 0,12             | 3,75             |

- Q1.** Convertir les fractions massiques des oxydes en fractions molaires. En déduire la fraction molaire de chaque élément.
- Q2.** Sachant que la formule structurale des grenats s'exprime sur une base de 12 atomes d'oxygène, déterminer la formule structurale (la formule brute) de ce grenat. On négligera les éléments dont la stœchiométrie est inférieure à 1.

## Exercice 2. Obtention du vinaigre

*Mycoderma aceti* est un microorganisme responsable de la fermentation acétique de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en acétate (en présence d'air). Dans un vinaigrier (récipient pourvu d'une mère de *mycoderma aceti*), du vin est mis à fermenter pour fabriquer du vinaigre selon la réaction :



On place dans ce vinaigrier 2,0 litres de vin à 11° dépourvu au départ d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1° correspond à une fraction massique de 1%).

**Q1.** Calculer la masse d'éthanol, placée au départ dans le vinaigrier, sachant que  $\rho_{\text{ethanol}} = 0,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Au bout d'une semaine, les analyses montrent qu'il reste 139 g d'éthanol dans le vinaigrier.

**Q2.** Déterminer l'avancement de la réaction  $\xi_1$  correspondant. En déduire la masse d'acide acétique formée.

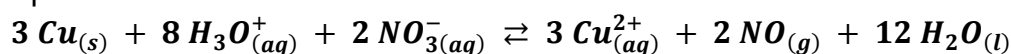
**Q3.** Quelles sont les masses d'alcool restante et d'acide obtenue pour un avancement  $\xi_2 = 1,25 \text{ mol}$  ?

**Q4.** Quel sera l'avancement final de la réaction lorsque la totalité de l'alcool aura été transformée en vinaigre ?

**Q5.** Sachant que  $\rho_{\text{acide acétique}} = 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , déterminer le volume d'eau à ajouter pour obtenir un vinaigre à 6° lorsque la fermentation est totale.

## Exercice 3. Quotient de réaction et évolution d'un système

Soit l'oxydation du métal cuivre par une solution d'acide nitrique,  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$ , selon la réaction d'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut, à 25°C,  $K^0 = 1063$ .

A un instant donné :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_3^-] = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P(\text{NO}) = 15 \text{ kPa}$ .

**Q1.** Exprimer le quotient de réaction de cette réaction en supposant le gaz parfait, la solution diluée et le solide seul dans sa phase. Faire l'application numérique.

**Q2.** Le système est-il à l'équilibre ? Si non, quel est le sens d'évolution du système ?

## Exercice 4. Décomposition d'une espèce, exemple de déplacement d'équilibre

Un récipient de volume 2,00 L contient initialement 0,500 mol de  $\text{COBr}_2$ , qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

**Q1.** Déterminer la composition du système à l'équilibre, sachant que la réaction est un équilibre chimique dont la constante d'équilibre à 346 K vaut  $K^0 = 5,46$ .

**Q2.** Calculer le pourcentage de  $\text{COBr}_2$  décomposé à cette température.

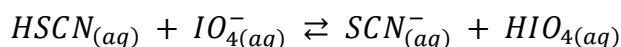
**Q3.** L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00 mol de monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et prévoir ultérieure du système.

**Q4.** Déterminer la nouvelle composition du système à l'état final.

## Compétence numérique

### Exercice 5. Evolution et état final d'un système

La réaction en solution aqueuse entre l'acide thiocyanique  $HSCN$  et l'ion periodate  $IO_4^-$  est modélisée par l'équation de réaction :



Sa constante d'équilibre vaut  $K^0 = 0,80$ .

Initialement, le système contient les quatre participants à la réaction avec :

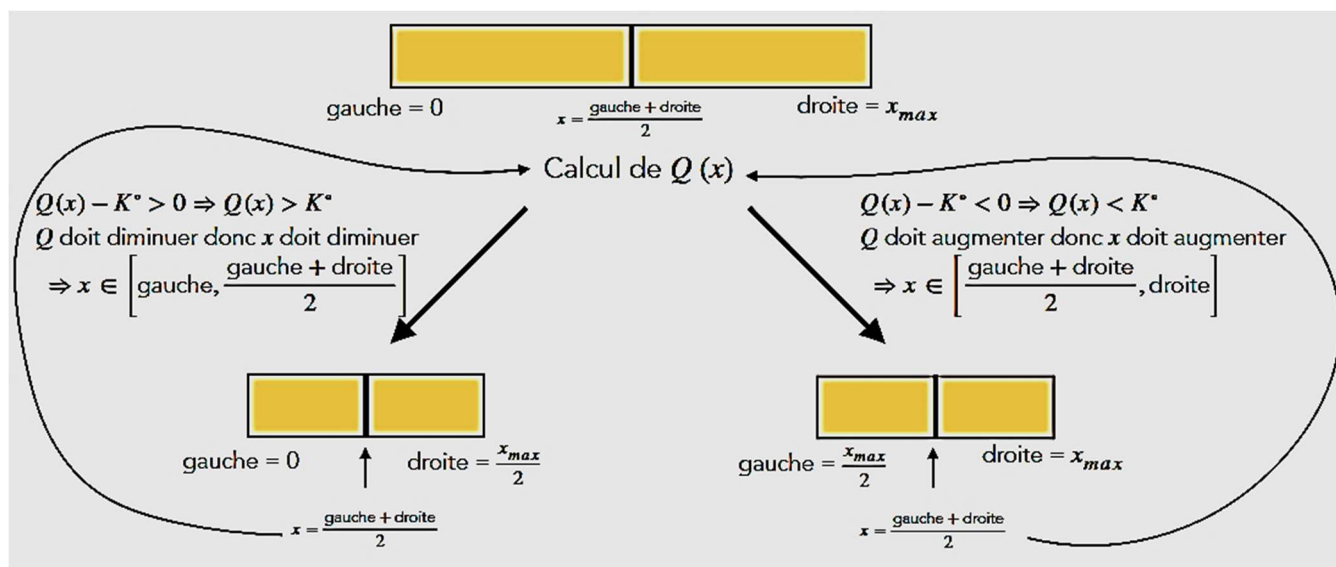
- |                                                              |                                                              |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| ▪ $[HSCN]_0 = c_1 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   | ▪ $[SCN^-]_0 = c_3 = 0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| ▪ $[IO_4^-]_0 = c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | ▪ $[HIO_4]_0 = c_4 = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  |

**Q1.** Prévoir le sens d'évolution du système.

**Q2.** Faire le tableau d'avancement de la réaction en concentrations. On notera  $x$  l'avancement en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tel que  $x = \frac{\xi}{V}$  où  $V$  est le volume constant de la solution. En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_{\max}$ .

**Q3.** Etablir l'expression du quotient  $Q$  de réaction en fonction de  $x$ .

L'équilibre est atteint lorsque  $Q(x_{\text{eq}}) = K^0$ , soit  $Q(x_{\text{eq}}) - K^0 = 0$ . On va résoudre cette équation par dichotomie avec Python.



On répète le processus jusqu'à ce que  $Q(x_{\text{eq}}) - K^0 \ll \epsilon$ ,  $\epsilon$  étant très petit devant  $K^0$  et  $Q(0)$ .

**Q4.** Compléter le programme Python disponible sur le « cahier de prépa » de la classe (Chimie  $\rightarrow$  C1) puis l'exécuter pour déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ .