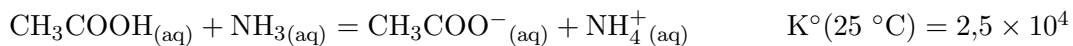


TD C01 - État et évolution d'un système physico-chimique

1. Évolution d'un système chimique On mélange dans un bécher :

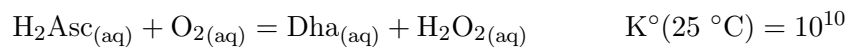
- un volume $V_1 = 15$ mL d'une solution S_1 d'acide éthanóique CH_3COOH ;
- un volume $V_2 = 5,0$ mL d'une solution S_2 de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) ;
- un volume $V_3 = 10$ mL d'une solution S_3 d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$) ;
- un volume $V_4 = 10$ mL d'une solution S_4 d'ammoniac NH_3 .

Les solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_4 ont la même concentration molaire $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On donne, à 25 °C, la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante :



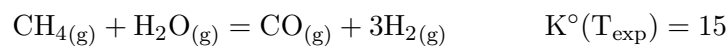
1. Déterminer les quantités de matière n_1, n_2, n_3 et n_4 de chaque espèce initialement présente dans le bécher.
2. Déterminer l'expression du quotient de réaction à l'état initial en fonction de V_1, V_2, V_3 et V_4 . En déduire le sens d'évolution du système.
3. Établir un tableau d'avancement de la transformation qui se produit dans le bécher.
4. En déduire la composition du système dans l'état final.

2. Oxydation de la vitamine C (d'après ENS) L'acide ascorbique (vitamine C) est un diacide noté symboliquement H_2Asc . Il peut être oxydé en acide déshydroascorbique (noté Dha) par le dioxygène dissous en solution aqueuse vers pH= 3 :



1. Exprimer le quotient de réaction.
2. Prévoir le sens d'évolution des mélanges suivants :
 - $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{O}_2]_0 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $[\text{Dha}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0$;
 - $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = [\text{O}_2]_0 = [\text{Dha}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$;
 - $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = [\text{Dha}]_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $[\text{O}_2] = 0$ en atmosphère inerte.
3. On considère que l'on a atteint l'équilibre. On augmente alors le pH, ce qui a pour effet de diminuer la concentration en H_2Asc . Quelle conséquence observe-t-on pour l'équilibre précédent ?

3. Synthèse du dihydrogène Le mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale $p_{\text{tot}} = 10$ bar. Initialement, le système contient 10 mol de méthane, 30 mol d'eau , 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène. On considère que les gaz sont parfaits.

1. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles des constituants et de p° .
2. Exprimer le quotient de réaction Q_r à un instant quelconque en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de p° . Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial.

- Le système est-il à l'équilibre thermodynamique à l'instant initial? Si non, dans quel sens se produira l'évolution?
- Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau. La pression totale reste maintenue à 10 bar. Déterminer la composition du système à l'équilibre à partir de ce nouvel état initial.

4. Optimisation de température (d'après CCP) La synthèse du trioxyde de soufre dépend de la température selon la loi :

$$\text{SO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{3(\text{g})} \quad \ln K^\circ(T) = \frac{11\,500}{T} - 10,9$$

On travaille sous la pression $p = p^\circ = 1$ bar.

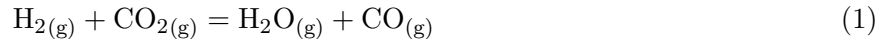
- Pour réaliser la transformation de SO_2 en SO_3 , on envoie un mélange gazeux ($\text{SO}_{2(\text{g})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$, $\text{N}_{2(\text{g})}$) sur un catalyseur. Les fractions molaires sont

$$(x_{\text{SO}_2})_0 = 0,10 = (x_{\text{O}_2})_0 \quad \text{et} \quad (x_{\text{N}_2})_0 = 0,80$$

Quelle doit être la température du système pour qu'il y ait 80% de SO_2 transformé en SO_3 à l'équilibre?

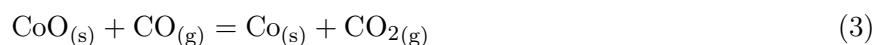
- Quel pourcentage de SO_2 serait transformé en SO_3 à l'équilibre pour le même mélange initial mais sous $T = 300$ K?
- Pourquoi à votre avis ne réalise-t-on pas la transformation à 300 K?

5. Équilibres simultanés Dans un récipient aux parois indéformables, initialement vide, on introduit 0,10 mol de dihydrogène et 0,20 mol de dioxyde de carbone. L'équilibre suivant s'établit, à la température de 450 °C :



- La pression d'équilibre vaut 0,5 bar. L'analyse du mélange montre, qu'à l'équilibre, la fraction molaire de l'eau est 0,10. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre K_1° de l'équilibre (1).

Dans le mélange initial précédent, à la température de 450 °C, on introduit un mélange solide de Cobalt et d'oxyde de Cobalt (II). On observe alors deux équilibres supplémentaires :



À l'équilibre, dans le nouveau mélange gazeux, la fraction molaire de l'eau vaut 0,30, les deux solides CoO et Co étant toujours présents (car introduits en excès).

- Déterminer les constantes d'équilibres K_2° et K_3° des équilibres (2) et (3), ainsi que les quantités de matière des composés gazeux à l'équilibre.