

TD CG2 Description d'un système et évolution vers un état final

Exercices corrigés

Ex c1 : combustion de l'isopropanol (*)

Données : constante de gaz parfait $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Masses molaire C_3H_8O $60,0 g \cdot mol^{-1}$ O_2 $32,0 g \cdot mol^{-1}$

La combustion de l'isopropanol C_3H_8O en présence de dioxygène O_2 conduit à la formation de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau H_2O . On indique que l'ensemble des réactifs et produits sont sous forme gazeuse et on considère que la transformation est totale.

1. Donner l'équation-bilan de la combustion de l'isopropanol. On indique que le coefficient stœchiométrique algébrique associé à l'isopropanol vaut -2 .

La transformation est réalisée dans une enceinte de volume $V = 2L$ et à la température $T = 300K$. On introduit $3,0g$ d'isopropanol et $8,0g$ de dioxygène.

2. Déterminer les quantités de matière initiales en isopropanol et en dioxygène. Calculer la pression partielle initiale pour chaque gaz ainsi que la pression totale initiale.
3. Déterminer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques à l'état final. Que vaut la pression totale à l'état final ?

On souhaite maintenant réaliser la combustion de $3,0g$ d'isopropanol en utilisant un mélange stœchiométrique.

4. Déterminer la masse de dioxygène à introduire dans l'enceinte initialement.

Ex c2 : vol de méthylamine (*)

Dans le cinquième épisode de la cinquième saison de Breaking Bad, Walter et Jesse veulent s'approvisionner en méthylamine CH_3NH_2 (solution aqueuse de méthylamine à 40% en masse, de densité $0,897$, masse molaire de la méthylamine $31,0 g \cdot mol^{-1}$).

Pour cela, ils envisagent de siphonner une partie du contenu de la citerne d'un train (contenance totale $91000L$). Pour éviter que l'on se rende compte du vol lors de la pesée des wagons à l'arrivée, ils décident de prélever $3785L$ de la solution de méthylamine et d'ajouter $3408L$ d'eau.

Walter précise que l'opération va conduire à une dilution de 4% de la solution initiale.

1. Vérifier que le volume d'eau ajouté est correct.
2. Vérifier que la dilution est correcte.

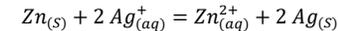


Ex c3 : équilibres d'oxydo-réduction (**)

Dans un bécher sont introduits un volume de $V = 20 mL$ d'une solution de nitrate de fer (III) de concentration $C = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ et de l'argent métallique en excès. Les ions Fe^{3+} récupèrent un électron à Ag pour former des ions Ag^+ et Fe^{2+} .

1. Donner la réaction chimique se déroulant dans le système considéré. La constante d'équilibre associée vaut $K^o = 10^{-0,5}$.
2. Déterminer la quantité de matière (ou la concentration) de chacune des espèces en solution à l'état final. A-t-on atteint un état d'équilibre ?

On plonge une lame de zinc et une lame d'argent dans un volume $V' = 30 mL$ d'une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration $C = 0,1 mol \cdot L^{-1}$ et des ions Zn^{2+} à la concentration $C = 0,1 mol \cdot L^{-1}$. On donne le bilan de la transformation pouvant avoir lieu dans ce système :



Sa constante d'équilibre vaut $K^o = 10^{52}$.

3. La transformation se déroule-t-elle dans le sens direct ou retour ? Justifier.
4. Déterminer la quantité de matière (ou la concentration) de chacune des espèces en solution à l'état final. A-t-on atteint un état d'équilibre ? On supposera que les solides sont en excès.
5. Déterminer la variation de masse des lames métalliques.

Données :

Masses molaire	Zn	65,4 g/mol
	Ag	108 g/mol

Exercices

Ex 1 : préparation d'une solution d'acide sulfurique (*)

Les solutions diluées d'acide sulfurique utilisées en laboratoire sont préparées à partir d'une solution d'acide sulfurique fumant dont l'étiquette est présentée ci-dessous :

ACIDE SULFURIQUE 95 % pur

SCHWEFELSÄURE 95 % rein
 H_2SO_4 - 98,08 g/mol, CAS-Nr.: 7664-93-9

Contenu: 1 litre Réf. Produit: 129-0001

MENTION D'AVERTISSEMENT: DANGER

MENTIONS DE DANGER H314 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. CONSEILS DE PRUDENCE P280 Porter des gants et des vêtements de protection, ainsi qu'un équipement de protection des yeux/du visage. P305 + P351 + P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P310 Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.



Art-Chimie

POUR USAGE
PROFESSIONNEL

Art-Chimie
26 Aizpurrel karrika • F-64700 Hendaya / Hendaye
Tél. +33 (0)6 01 83 41 01 • www.art-chimie-online.com

UN 1830
N. CE: 231-639-5
ADR/RID: 8, II

L'indication « 95% pur » signifie que la fraction massique en H_2SO_4 est de 95% dans l'eau. On précise que la solution a une densité de 1,8.

- Déterminer la concentration molaire en H_2SO_4 dans la solution d'acide sulfurique fumant.

L'acide sulfurique réagit totalement avec l'eau pour former des ions oxonium H_3O^+ et des ions sulfates SO_4^{2-} .

- Ecrire l'équation-bilan associée à cette transformation. Dresser le tableau d'avancement associé. On utilisera l'avancement volumique x et on notera C la concentration initiale en acide sulfurique.

On souhaite préparer 50 mL d'une solution contenant des ions oxonium et des ions sulfates à la concentration suivante :

$$[H_3O^+] = 2,00 \text{ mol.L}^{-1} \quad [SO_4^{2-}] = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$$

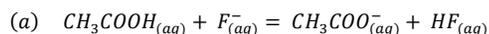
- Déterminer la concentration initiale C en acide sulfurique nécessaire pour préparer cette solution.
- Quel volume d'acide sulfurique fumant faut-il utiliser ?
- Proposer un protocole expérimental permettant de préparer la solution voulue.

Réponses : 1. $1,174 \text{ mol/L}$; 2. $2,9 \text{ mL}$

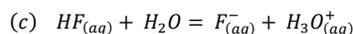
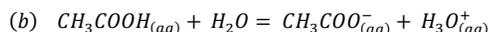
Ex 2 : réaction acide-base en solution aqueuse (**)

On mélange dans un bécher un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $c_1 = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions fluorure F^- à la concentration $c_2 = 0,070 \text{ mol.L}^{-1}$.

La transformation suivante se produit (réaction a) :



On donne les constantes d'équilibres relatives aux équilibres suivants à 298 K :



$$K_b^0 = 10^{-4,8} \text{ et } K_c^0 = 10^{-3,2}$$

- Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction (a).
- Calculer les concentrations initiales en réactif dans le mélange.
- Déterminer la composition de la solution à l'état final. La transformation est-elle totale ou conduit-elle à un équilibre chimique ?

Réponse : 1. $K^0 = 10^{-1,1}$; 2. $x_{\text{éq}} = 0,0096 \text{ mol/L}$

Ex 3 : réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse (**)

On ajoute une masse $m = 650 \text{ mg}$ de sel de Mohr $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6(H_2O)$ dans un bécher contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions manganèse Mn^{3+} à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le solide se dissout totalement et libère en particulier des ions Fe^{2+} sans variation de volume de la solution.

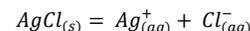
La transformation chimique entre les ions Fe^{2+} et les ions Mn^{3+} conduit à la formation d'ions Mn^{2+} et d'ions Fe^{3+} .

- Donner l'équation bilan de la réaction. La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K^0 = 10^{12,8}$.
- Déterminer la composition de toutes les espèces à l'état final. La transformation est-elle totale ou conduit-elle à un équilibre chimique ? (Masse molaire du sel de Mohr : $284,05 \text{ g.mol}^{-1}$)

Réponse : 2. Mn^{3+} limitant ; $x_f = 0,10 \text{ mol/L}$

Ex 4 : réaction de dissolution en solution aqueuse (**)

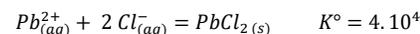
On dissout un excès de chlorure d'argent solide dans $V = 1 \text{ L}$ d'eau. Il se dissout selon le bilan suivant :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K^0 = 10^{-9,7}$.

- Peut-on dire que l'équilibre est réalisé s'il ne reste plus de solide après la dissolution ?
- En supposant qu'il reste du solide après la transformation, déterminer les concentrations en ion argent et chlorure à l'équilibre.
- Quelle masse minimale de solide doit-on introduire dans le bécher pour observer l'équilibre précédent ? $M(AgCl) = 143,32 \text{ g.mol}^{-1}$

On mélange 50 mL d'une solution aqueuse d'ions $Pb_{(aq)}^{2+}$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'une solution aqueuse d'ions $Cl_{(aq)}^-$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction de précipitation du chlorure de plomb peut avoir lieu :



- Y a-t-il formation de solide ? Si oui, quelle quantité a été formée à l'équilibre ?

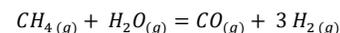
On ajoute 1 mol de chlorure de sodium sans variation de volume. Ce sel se dissout totalement dans la solution sous forme d'ions $Na_{(aq)}^+$ et $Cl_{(aq)}^-$.

- Quelle est alors la quantité de $PbCl_{2(s)}$ formée à l'équilibre ? Commenter.

Réponse : 3. $m = 2 \text{ mg}$; 4. utiliser le critère d'évolution ; 5. $n(PbCl_2) = 0,5 \text{ mmol}$

Ex 5 : critère d'évolution – réaction en phase gazeuse (***)

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{tot} = 10 \text{ bar}$. La température du système est fixée de telle manière à ce que la constante d'équilibre vaille $K^0 = 15$.

Le mélange initial est constitué de 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

- Exprimer le quotient réactionnel Q en fonction des quantités de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de la pression standard p^0 . Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
- Le système est-il à l'équilibre ? Si non, dans quel sens se produira l'évolution.
- Donner l'équation permettant d'obtenir l'avancement à l'équilibre.

On souhaite résoudre cette équation en utilisant la dichotomie.

- Définir la fonction sur laquelle la dichotomie doit être appliquée.
- Sur quel intervalle doit-on a priori travailler ?

Le script employé est donné ci-dessous :

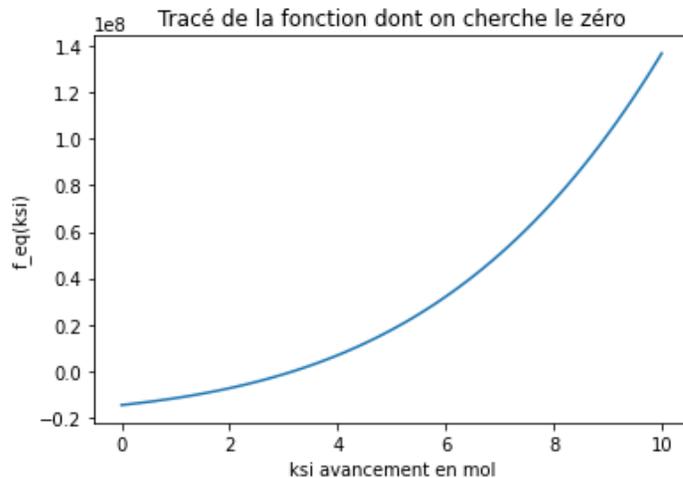
```

1 # Partie A
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4 import scipy.optimize
5
6 # Partie B
7 K=15
8 n_CH4=10
9 n_H2O=30
10 n_CO=5
11 n_H2=15
12 p_tot=10
13 po=1
14
15 # Partie C
16 def f_eq(ksi) :
17     return (n_CO+ksi)*((n_H2+3*ksi)**3)*((p_tot)**2)-K*(n_CH4-
18 ksi)*(n_H2O-ksi)*((n_CH4+n_H2+n_H2O+n_CO+2*ksi)**2)*((po)**2)
19
20 # Partie D
21 x=np.linspace(0,n_CH4,100)
22 y=f_eq(x)
23 plt.plot(x,y)
24 plt.ylabel("f_eq(ksi)")
25 plt.xlabel("ksi avancement en mol")
26 plt.title("Tracé de la fonction dont on cherche le zéro")
27 plt.show()
28
29 # Partie E
30 ksi_eq=...
31 print("avancement à l'équilibre ksi_eq=", ksi_eq, "mol")

```

6. A quoi servent les instructions de la Partie A ?
7. A qui correspondent les grandeurs introduites dans la Partie B ?
8. A quoi correspond la fonction f_{eq} définie dans la Partie C ?

Le graphe obtenu après exécution de la Partie D est reproduit ci-dessous :



9. Donner une estimation de l'avancement à l'équilibre en utilisant le graphe obtenu.

La fonction `scipy.optimize.bisect()` est une « boîte noire » qui permet d'appliquer la résolution d'une équation par la méthode de dichotomie. Pour utiliser cette fonction, il faut importer la bibliothèque, en tapant au début du code, l'instruction :

```
import scipy.optimize
```

En paramètres, il faut préciser, dans l'ordre, la fonction f dont on cherche le zéro, la borne inférieure a et la borne supérieure b de départ :

```
scipy.optimize.bisect(f, a, b)
```

10. Ecrire le code à insérer dans la Partie E permettant de trouver l'avancement à l'équilibre noté ksi_{eq} en utilisant la fonction `scipy.optimize.bisect`.
11. On ne souhaite finalement pas utiliser la fonction `scipy.optimize.bisect`. Coder alors la fonction `dichotomie(f, a, b, eps)` qui recherche le zéro de la fonction f dans l'intervalle $[a;b]$ avec une précision eps .

Après exécution de l'ensemble du script, on obtient le résultat suivant :

```
avancement à l'équilibre ksi_eq= 3.17 mol
```

12. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

La constante d'équilibre de la réaction de synthèse industrielle du dihydrogène varie avec la température selon :

$$\ln K^o(T) = 25,8 - \frac{24790}{T} \quad \text{avec } T \text{ en Kelvin}$$

13. Prévoir l'effet sur cet équilibre :
 - a. d'une élévation de température à pression constant
 - b. d'une augmentation de pression à température constante.
14. Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre dans les cas suivants :
 - a. Ajout de diazote à T et V constants
 - b. Ajout de diazote à T et P constants
 - c. Ajout de méthane à T et P constants
 - d. Ajout de monoxyde de carbone à T et V constants