

TD10 : Évolution d'un système en transformation vers un état final

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

▷ Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard : TLB et ex : Tous

▷ Exprimer le quotient de réaction : TLB et ex : Tous

▷ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique : TLB4,5, ex1,2,3

▷ Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale : TLB5, ex2,3

▷ Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, à partir des conditions initiales et de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre : ex2

▷ Déterminer un intervalle adapté à la recherche numérique d'une racine par une méthode dichotomique. Mettre en œuvre une méthode dichotomique afin de résoudre une équation avec une précision donnée : ex2

1 Questions de cours

QC1 : Activité d'une espèce chimique.

QC2 : Quotient de réaction.

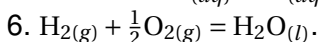
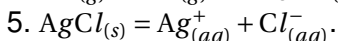
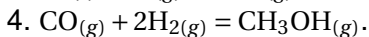
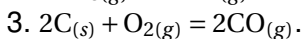
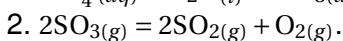
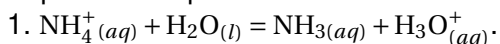
QC3 : Constante thermodynamique d'équilibre.

QC4 : Critère d'évolution.

2 Tester les bases

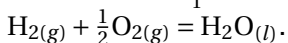
TLB1 : quotients de réaction

Exprimer les quotients de réaction associés aux réactions suivantes :



TLB2 : de l'importance d'écrire l'équation de la réaction

On note K_1° la constante thermodynamique d'équilibre associée à l'équation de réaction



Exprimer en fonction de K_1° :

1. la constante d'équilibre K_2° associée à l'équation de réaction $2\text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g) = 2\text{H}_2\text{O} (l)$;

2. la constante d'équilibre K_3° associée à l'équation de réaction $2\text{H}_2\text{O} (l) = 2\text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$.

TLB3 : influence de la pression (CCS 2019)

On étudie la réaction modélisée par l'équation suivante : $\text{KClO}_4 (s) = \text{KClO}_3 (s) + \frac{1}{2}\text{O}_2 (g)$.

1. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction des activités des constituants, puis en fonction de la pression partielle de dioxygène P_{O_2} et de la pression standard P° .

À la température $T_0 = 210\text{K}$, $K^\circ(T_0) = 1,7 \times 10^{-4}$.

2. Calculer la pression d'équilibre en dioxygène $P_{\text{O}_2,eq}$ à la température T_0 .

3. La valeur de la constante d'équilibre est-elle influencée par les conditions de pression ?

Justifier la réponse.

TLB4 : équilibre de dimérisation (CCS 2010)

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation du perchlorate de fer FeCl_3 , de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ à température donnée : $2\text{FeCl}_{3(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$.

La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{\text{tot}} = 2$ bar. À la température $T = 750\text{K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T) = 20,8$. Initialement, le système contient n_1 moles de FeCl_3 et n_1 moles de Fe_2Cl_6 . On note n_{tot} la quantité de matière totale d'espèces gazeuses dans le mélange.

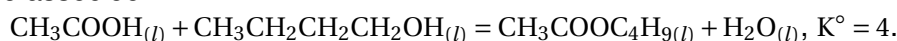
1. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de la pression standard P° .

2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} , de P° et de n_{tot} . Déterminer la valeur $Q_{r,i}$ à l'instant initial.

3. Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontanée du système.

TLB5 : synthèse d'un ester

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 thermodynamique d'équilibre associée :



Cette transformation se déroule en phase liquide (les liquides étant supposés tous miscibles).

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 de temps 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 $t = 30$ min, il reste 0,762 mol d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel. Calculer le quotient de réaction à la date $t = 30$ min. Le système est-il à l'équilibre ?

3. Calculer le rendement final de la synthèse, défini comme le quotient de l'avancement final et de l'avancement maximal calculé sous l'hypothèse d'une réaction totale : $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}}$.

Données :

— masses molaires : $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

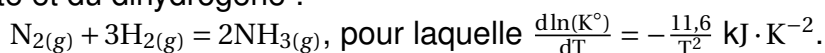
— masses volumiques : $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $\rho_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,81 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

3 Exercices

Exercice 1 : optimisation d'un procédé

L'optimisation du rendement d'un procédé chimique passe par un choix raisonné des paramètres : température, pression, composition... En modifiant un ou plusieurs de ces paramètres, il est possible de modifier la position d'un équilibre. On parle alors de déplacement d'équilibre.

Pour l'illustrer, on considère la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et du dihydrogène :



1. Partant d'un état d'équilibre à la température T_0 , on porte le système à une température $T_1 > T_0$ en restant à pression constante. Indiquer le sens d'évolution du système. En déduire un moyen d'optimiser le rendement de cette synthèse.

2. Exprimer le quotient de réaction en fonction des pressions partielles des gaz.

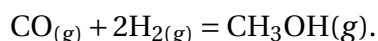
3. Exprimer le quotient de réaction en fonction des fractions molaires et de la pression totale. Partant d'un état d'équilibre, déterminer l'influence sur le sens d'évolution d'une augmentation de pression à température constante. En déduire un moyen d'optimiser le rendement de cette synthèse.

4. Exprimer le quotient de réaction en fonction des quantités de matière, du volume et de la température. Partant d'un état d'équilibre, déterminer l'influence sur le sens d'évolution d'un retrait de l'ammoniac produit, à température et volume constants. En déduire un moyen d'optimiser le rendement de cette synthèse.

5. La loi de modération de Le Châtelier indique qu'une transformation évolue dans le sens qui s'oppose à la perturbation qui est imposée à un système. Expliquer en quoi les cas 3. et 4. illustrent cette loi.

Exercice 2 : synthèse du méthanol

Soit la réaction de synthèse du méthanol en phase gaz, dont la constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ = 1,43 \times 10^{-4}$ à la température de 582K :



Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, $T = 582\text{K}$.

1. Exprimer le quotient de réaction en fonction des quantités de matière des différentes espèces chimiques, de la quantité de matière totale et de la pression.

2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction, en ajoutant une colonne pour indiquer la quantité de matière totale.

3. On introduit le **taux d'avancement** $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$. Montrer que le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{\tau(3-2\tau)^2}{4(1-\tau)^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2.$$

4. On écrit et on exécute le programme Python ci-dessous :

```
1 def dichot(f,a,b,epsilon):
2     while (b-a)/2 > epsilon:
3         c=(a+b)/2
4         if f(a)*f(c)>0:
5             a=c
6         else:
7             b=c
8     return (a+b)/2
9
10 def f(tau):
11     K=1.43*10**-4
12     return K-tau*(3-2*tau)**2/(4*(1-tau)**3*P**2)
13
14 P=100
15 print('tau=',100*dichot(f,0,1,0.001),'%')
```

Il renvoie dans la console : tau= 32.12890625%.

Expliquer le but et le fonctionnement de ce programme. En déduire la valeur du taux d'avancement à l'équilibre, sous une pression de 100 bar.

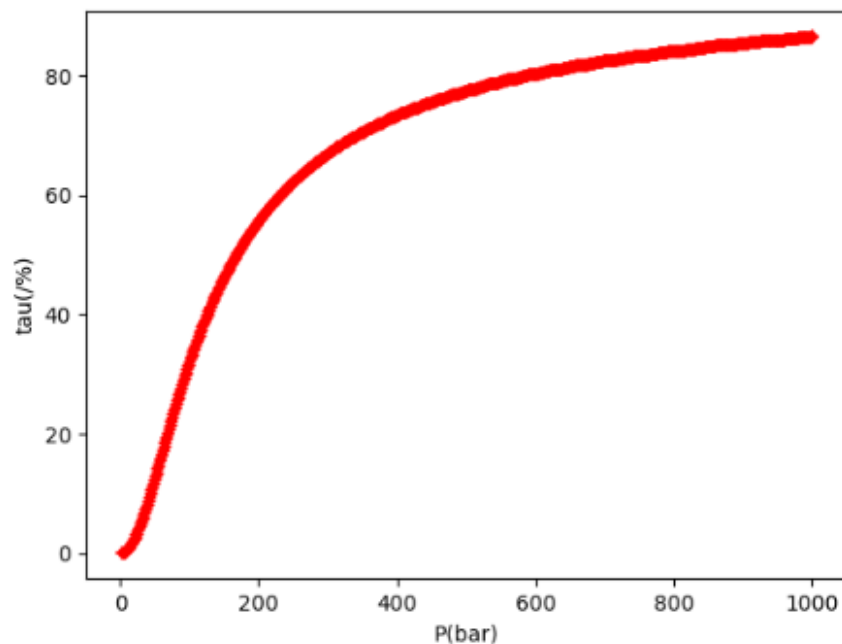
5. En déduire la composition finale du système si on a introduit initialement 1,00 mol de monoxyde de carbone.

On complète le programme Python avec les lignes de code ci-dessous.

```
17 import matplotlib.pyplot as plt
18 import numpy as np
19 listeP=np.linspace(1,1000,1000)
20 listetau=[]
21 for P in listeP:
22     listetau.append(100*dichot(f,0,1,0.001))
23 plt.plot(listeP,listetau,'r.')
24 plt.xlabel("P(bar)")
25 plt.ylabel("tau(%)")
26 plt.show()
```

6. Expliquer le but de cette partie du programme.

Quand on exécute le programme, il renvoie le graphique suivant :



7. Comment choisir la pression pour optimiser la transformation ?

Exercice 3 : l'arbre de Diane

Changer le plomb en or, le rêve des alchimistes. Nous en sommes bien loin... Tout ce que la chimie peut vous proposer, c'est de "transformer" un fil de cuivre en petit arbre d'argent, le fameux arbre de Diane.

Le protocole décrit ci-dessous est une variante de cette jolie expérience.

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

On observe la formation d'un dépôt métallique de couleur argentée à la surface du fil de cuivre. La solution a une teinte bleue de plus en plus marquée.

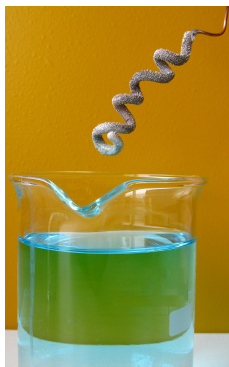


FIGURE 1 – Photographie du fil de cuivre retiré du bécher en fin d'expérience

Données :

Masses molaires du cuivre et de l'argent : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Exprimer la concentration initiale des ions Ag^+ (notée $[\text{Ag}^+]_i$) et celle des ions Cu^{2+} (notée $[\text{Cu}^{2+}]_i$) dans le mélange, en fonction de c_1 , c_2 , V_1 et V_2 . Faire l'application numérique.
2. Justifier qu'une transformation a lieu. Indiquer, en justifiant, s'il s'agit d'une transformation physique, chimique ou nucléaire.
3. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, avec les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possible. On précise que les ions nitrate NO_3^- sont spectateurs.

On donne la constante d'équilibre associée à cette équation à 25°C : $K^\circ = 2,2 \times 10^{15}$.

4. Exprimer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équation précédente dans l'état initial du système, d'abord en fonction des activités, puis en fonction de $[\text{Cu}^{2+}]_i$, de $[\text{Ag}^+]_i$ et de la concentration standard de référence $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En déduire le sens de l'évolution spontanée du système.
5. Calculer les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état initial.
6. Dresser le tableau d'avancement de la réaction, et déterminer la composition du système dans l'état final. Vous pourrez faire une hypothèse sur le caractère total ou limité de la réaction, puis vérifier sa cohérence par un calcul de quantité de matière résiduelle d'ions argent dans l'état final.

4 Problème ouvert :

L'argenterie est un terme général désignant l'ensemble des objets mobiliers fabriqués en argent massif, notamment les couverts.



Est-il nécessaire d'astiquer l'argenterie régulièrement ?

Données :

▷ $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} = 2\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$, $K^\circ(298\text{K}) = 1,60 \times 10^{-2}$.

▷ l'oxyde d'argent Ag_2O a une apparence mate et terne.