

États et transformations de la matière

Sommaire

1.1 Les états de la matière et ses transformations	2
1.1.1 Les états de la matière	2
1.1.2 Notion de phase	2
1.1.3 Les transformations de la matière	2
1.2 Description d'un système physico-chimique	4
1.2.1 Constituants d'un système physico-chimique	4
1.2.2 Grandeurs extensives et intensives	4
1.3 Étude de la transformation chimique	5
1.3.1 Équation de réaction	5
1.3.2 Avancement de la réaction	5
1.3.3 Tableau d'avancement	5
1.3.4 Constante thermodynamique d'équilibre	6
1.3.5 Composition chimique d'un système à l'état final	8
1.3.6 Exemples de détermination d'une composition à l'équilibre	8

Questions de cours :

- Représenter le diagramme d'état en précisant les différents domaines et points particuliers, les noms des changements d'état. Définir la pression de vapeur saturante.
- Définir et donner des exemples de grandeurs extensives et intensives.
- Définir l'avancement de la réaction, préciser ce que signifie et implique de se placer dans les proportions stœchiométriques. Sur un exemple au choix de l'examineur, remplir un tableau d'avancement et exprimer l'avancement maximal.
- Définir l'activité d'une espèce chimique dans les différents cas de figure.
- Donner l'expression du quotient réactionnel, de la constante d'équilibre, et préciser le sens d'évolution spontanée pour une réaction chimique unique.

Capacités exigibles du BO :

- Reconnaître la nature d'une transformation.
- Déterminer l'état physique d'une espèce chimique pour des conditions expérimentales données de P et T .
- Recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système.
- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
- Déterminer une constante d'équilibre.
- 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.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Manipulations de cours :

- vidéo point critique : <https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg>
- vidéo point triple : <https://www.youtube.com/watch?v=r3zP9Rj7Inc>
- vidéo état superfluide : <https://www.youtube.com/watch?v=2Z6UJbwxBZI>

I. Les états de la matière et ses transformations

I.1 Les états de la matière

On distingue un nombre important d'états possibles :

a) États classiques

- **gazeux** : état de la matière **dispersé** et **désordonné**. Pas de forme propre, la matière occupe la totalité du réservoir le contenant. Très faibles interactions, et molécules très éloignées les unes des autres en comparaison à la taille moléculaire ;
- **liquide** : état **condensé désordonné** de la matière, peu compressible, la matière possède un volume propre mais pas de forme propre. Faibles forces d'interaction (ex : Van der Waals, liaisons hydrogènes) comparativement à l'état...
- **solide** : état **condensé** et **ordonné** (en général), où les entités sont fixes et rapprochées mais vibrent autour de leur position d'équilibre. Un solide est quasi-incompressible. Les interactions sont suffisamment fortes pour assurer la cohésion de la matière.

b) Autres états

Trois types de solides sont couramment rencontrés : les solides **cristallins** (position ordonnée des éléments, température de fusion unique) ; les solides **amorphes** comme le verre (pas de périodicité spatiale des éléments, température de fusion définie sur une plage de valeurs) ; et les solides **semi-cristallins** comme certains polymères (possédant des zones cristallines et amorphes). Mais outre ces états solides, on rencontre encore divers états de la matière :

- état **supercritique** (entre un fluide et un gaz) : pour les états liquides et gazeux, il est délicat de les repérer sauf lorsqu'ils coexistent et qu'une frontière est visible. Dans le cas où il n'existe plus de frontière, au-delà d'une certaine pression et température, on parle d'état supercritique ;
- état **superfluide** : liquide n'ayant pas de viscosité. Ex : Hélium liquide en-dessous de 2.7 K ;
- **émulsion** : deux liquides non miscibles apparemment dans une seule phase (ex : mayonnaise) ;
- **plasma** : gaz ionisé (ex : dans l'atmosphère, mais on peut le recréer en laboratoire également).

I.2 Notion de phase

Définitions

On appelle phase une forme de la matière qui est uniforme en tout point par **sa composition chimique et son état physique**. Deux phases coexistent lorsqu'il y a discontinuité du mode d'organisation de la matière entre les deux états.

Exemples : l'eau liquide et l'eau glace forment deux phases différentes, tout comme l'état solide du carbone graphite et diamant (on parle de variétés allotropique).

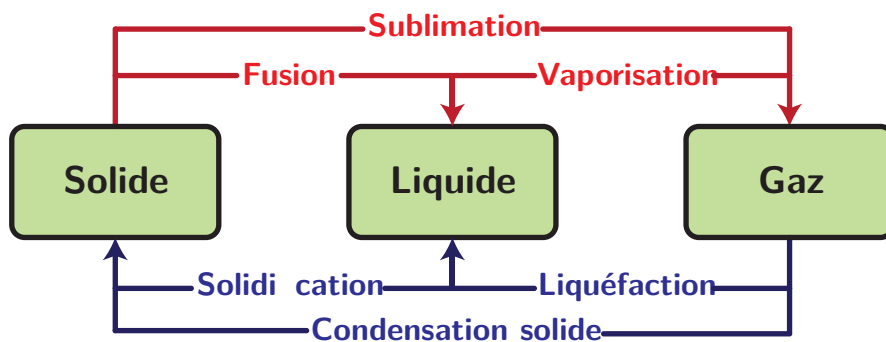
I.3 Les transformations de la matière

a) Trois sortes de transformations

- **Physique** : correspond à une modification des interactions entre structures chimiques sans modification des entités chimiques correspondantes. Il s'agit d'un changement d'état. Intérêt : entre autres, stocker de l'énergie et la retransmettre lors du changement d'état inverse.
- **Chimique** : correspond à une modification des structures chimiques. Modélisé par une réaction chimique. Intérêt : synthèses chimiques, production d'énergie (piles),...
- **Nucléaire** : correspond à une modification des noyaux. Ex : désintégration β , α , fusion, fission,... Intérêt : recherche, production d'électricité, médecine,...

b) Cas des transformations physiques d'un corps pur

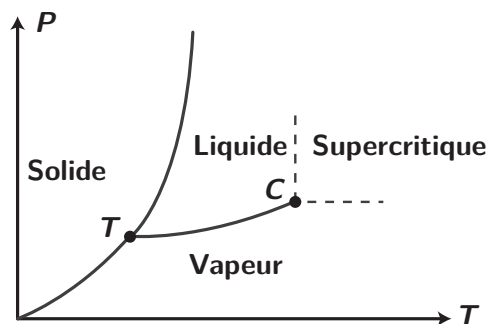
On appelle **corps pur** un système matériel constitué de molécules ou d'atomes **identiques**. Cela s'oppose aux mélanges ou alliages.



Il existe également un autre type de transformation que l'on reverra en fin d'année : la **transformation allotropique**. On passe d'une forme solide à une autre, en ne changeant pas d'état physique, mais d'organisation spatiale des éléments constituant le solide. Par exemple : carbone graphite $\leftrightarrow$ carbone diamant, fer (α) $\leftrightarrow$ fer (γ),...

c) Diagramme de phase (P, T)

Étant donné que l'état de la matière dépend des paramètres (P, T, V), on a pour habitude de représenter un **diagramme d'état** (ou de phase) $P = f(T)$ pour représenter les frontières entre états possibles.



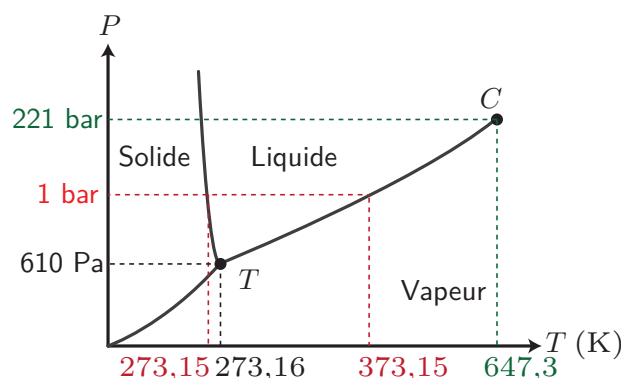
La représentation ci-dessus est la plus couramment observée, même si quelques variations sont possibles. Plusieurs éléments sont à retenir :

- *
 - une température de changement d'état **dépend de la pression**, on la lit sur les frontières du graphique ;
 - au niveau de ces frontières où pression et température sont fixées, **deux états de la matière coexistent** ;
 - dans le cas de la frontière entre le liquide et le gaz, la pression à la frontière est appelée **pression de saturation** et dépend donc de la température, on la note souvent $P_{\text{sat}}(T)$. Ainsi si $P < P_{\text{sat}}$, on a du gaz uniquement, et au-delà un liquide uniquement.

On distingue également deux points :

- *
 - le point **triple**, coexistence des trois états solide, liquide et gaz (la température et pression en ce point caractérise le corps pur) ;
 - le point **critique**, au-delà duquel la matière est dans un état supercritique.

Cas de l'eau (à connaître) : la courbe de fusion séparant l'état solide de l'état liquide possède une pente négative, reliée au fait que le volume massique du solide est supérieur à celui du liquide. Quelques valeurs numériques sont à connaître (au moins en ordre de grandeur). Notons l'écart entre la température du point triple et le zéro de température de l'échelle Celsius.



II. Description d'un système physico-chimique

II.1 Constituants d'un système physico-chimique

Une **espèce chimique** désigne :

- soit un corps simple qu'on désigne par son symbole chimique ou moléculaire s'il forme des molécules (O_2 , I_2 , ...)
- soit un corps composé s'il est composé de plusieurs corps simples (CO_2 , H_2O , ...)

Un **constituant physico-chimique** est alors une espèce chimique dans une phase donnée, notée entre parenthèses : $Zn_{(s)}$, $H_2O_{(g)}$, $CH_3CH_2OH_{(aq)}$, ...

II.2 Grandeurs extensives et intensives

Pour un système donné, les **grandeurs extensives** permettant de le décrire sont telles qu'une **augmentation de la taille du système implique leur augmentation également**.

* | Exemples : volume, masse, ...

Ces dernières sont **proportionnelles aux quantités de matière** $\{n_i\}$ des différents composés physico-chimiques $\{A_i\}$.



Exercice

Donner le lien entre masse, quantité de matière et masse molaire. Après avoir défini la masse volumique, montrer le lien entre le volume et la quantité de matière.

$$m = n \times M \text{ avec } M \text{ la masse molaire ; } \rho = \frac{m}{V} \iff V = \frac{m}{\rho} = n \frac{M}{\rho}.$$

Par opposition, les **grandeurs intensives** sont **indépendantes du volume du système**, et donc des quantités de matière. Il y a des grandeurs purement physiques telles que la température, la pression, la masse volumique. Il existe également des grandeurs de composition :

- **concentration molaire** : $c_i = [A_i] = \frac{n_i}{V}$ où V est le volume de la phase étudiée et n_i le nombre de mole de l'espèce contenue dans cette phase ;
- **concentration massique** : $t_i = \frac{m_i}{V}$ où V est le volume de la phase étudiée et m_i la masse de l'espèce contenue dans cette phase. On passe de concentration molaire à massique avec $c_i = t_i/M_i$ où M_i est la masse molaire de l'espèce considérée.



Exercice

Calculer la concentration molaire et massique d'acide sulfurique H_2SO_4 réalisée en dissolvant 3,1 g de H_2SO_4 dans 400 mL d'eau pure. $M(H_2SO_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$t = 7,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } c = \frac{t}{M} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- **fraction molaire** : on la définit pour une espèce dans un mélange comme

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \text{ où } n_{\text{tot}} = \sum_j n_j \quad (1.1)$$

*

On a évidemment $\sum x_i = 1$. Il faut le voir comme un pourcentage de l'espèce i dans la composition d'un mélange.

- **fraction massique** : $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$ où m_i est la masse de l'espèce i et m_{tot} est la masse totale de la phase considérée.
- **pression partielle** : si on considère un gaz parfait composé d'espèces notées $\{A_i\}$, le mélange est toujours un gaz parfait et $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ est la pression partielle. On obtient la loi de Dalton $P_i = x_i P_{\text{tot}}$.

La loi des gaz parfait s'écrit $PV = nRT$ avec P la pression en pascal, V le volume en m^3 , n la quantité de matière, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, et T la température en kelvin.

On constate que toutes les grandeurs ainsi définies sont en réalité un **rapport de grandeurs extensives** !

Exercice

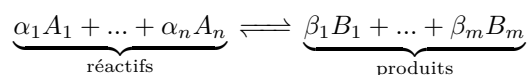
On considère un gaz contenant 0,50 mol de $\text{CO}_{2(g)}$ et 0,35 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Calculer la fraction massique et molaire de chacun des constituants physico-chimiques.

$x(\text{CO}_2) = 0,59$, $m(\text{CO}_2) = 22 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 6,3 \text{ g}$ d'où $w(\text{CO}_2) = 0,78$.

III. Étude de la transformation chimique

III.1 Équation de réaction

On va s'intéresser aux transformations physico-chimiques pouvant être décrites par une réaction, processus au cours duquel un ou plusieurs composés chimiques sont convertis en d'autres éléments appelés produits. Il s'agit de processus microscopiques (cf. chapitre TM2), que l'on peut modéliser à l'échelle macroscopique par l'**équation de réaction** :



ou encore sous la forme

$$0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i C_i$$

où ν_i est le **coefficient stœchiométrique algébrique** relatif au constituant C_i , avec $\nu_i > 0$ s'il s'agit d'un produit, $\nu_i < 0$ s'il s'agit d'un réactif.

Attention

Il faut toujours vérifier deux points lorsqu'on écrit une équation de réaction :

- que les éléments chimiques sont bien équilibrés de part et d'autre de l'équation ;
- que le nombre de charges électriques soit identique à gauche et à droite.

III.2 Avancement de la réaction

On cherche à savoir quel est l'état final après la réaction : on définit alors l'**avancement** comme

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

exprimé en mole, de sorte que $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

On peut également introduire l'avancement volumique $x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$ exprimé en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

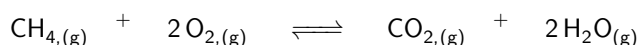
III.3 Tableau d'avancement

Deux cas de figure peuvent se présenter :

Cas 1 : proportions stœchiométriques.

Définition

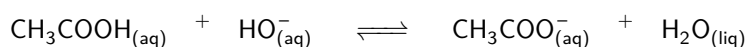
Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques à condition que les quantités de matière des réactifs soient proportionnelles à leurs coefficients stœchiométriques respectifs avec le même coefficient de proportionnalité ($n_i(0) = \alpha_i n_0$ pour tous les réactifs).



Dans ce cas, l'avancement maximal est $\xi_{\max} =$ et si la réaction est totale, l'avancement final vérifie $\xi_f = \xi_{\max}$ et **l'ensemble des réactifs sont consommés**.

Cas 2 : Proportions quelconques

Il y a alors forcément un (ou plusieurs) réactif **limitant** et d'autres en excès.



L'avancement maximal est alors $\xi_{\max} = \frac{n_{i,\text{lim}}(0)}{\alpha_i}$, que l'on trouve en cherchant la plus petite valeur parmi les avancements maximaux.

De manière générale, une réaction n'est alors pas totale si $\xi_f < \xi_{\max}$ (ou si $x_f < x_{\max}$). On dit qu'elle est **limitée**.



Un conseil très important : **privilégiez un tableau d'avancement exprimé en quantités de matière**, en particulier pour les titrages, les réactions faisant intervenir des gaz et de manière générale lorsque le volume du milieu réactionnel varie. Dans les autres cas un tableau d'avancement en concentration pourra être envisagé.



Exercice

Si on considère la réaction décrite par l'équation de réaction $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$, avec $n_0(\text{SiO}_2) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quelle quantité de matière d'Aluminium Al faut-il pour être dans les proportions stœchiométriques ? Si la réaction est totale, quelle quantité de matière produit-on en Al_2O_3 ?

Dans les proportions stœchiométriques, on doit avoir $\frac{n_0(\text{SiO}_2)}{3} = \frac{n_0(\text{Al})}{4} = n_0$ d'après $n_i(0) = \alpha_i n_0$. Donc $n_0(\text{Al}) = \frac{4}{3} n_0(\text{SiO}_2) = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Si la réaction est totale, les réactifs sont tous consommés, et $\xi_f = \frac{n_0(\text{SiO}_2)}{3}$. Or $n_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2\xi_f = \frac{2}{3} n_0(\text{SiO}_2) = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

III.4 Constante thermodynamique d'équilibre

a) Quotient réactionnel, activité

Pour une espèce donnée on peut lui associer une grandeur sans dimension notée a_i appelée **activité du composé i**, définie comme suit :

Activité d'une espèce chimique ♥

- si l'espèce est un **liquide** ou un **solide pur**, $a_i = 1$;
- si l'espèce est suffisamment **diluée en solution** ($[A_i] < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ où c_i est la concentration molaire de l'espèce A_i et $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est appelée concentration molaire de référence ;
- si l'espèce est **gazeuse**, $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle de l'espèce A_i et $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ est appelée pression de référence.

Pour la réaction $0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i$, on peut alors définir le **quotient réactionnel**, calculable à tout instant :

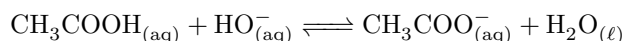
$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

- Q_r ne fait pas intervenir le solvant (il s'agit de l'espèce majoritaire, assimilable à un corps pur, dont l'activité vaut alors 1).
- Bien souvent les concentrations et pressions de référence sont omises dans l'écriture du quotient réactionnel, il faut alors **bien mettre les concentrations et pressions dans les unités usuelles**.



Exercice

Quel est le quotient de réaction associé à la réaction



en fonction des concentrations ?

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]c^\circ}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HO}^-]}$$

b) Constante d'équilibre et loi d'action des masses

Définition

À l'équilibre du système à la température T , Q_r prend une valeur particulière appelée constante d'équilibre $K^\circ(T) = Q_{r,\text{eq}}$ ne dépendant **que de la température**. On appelle cette relation la loi d'action de masses :

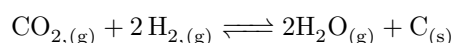
*

$$K^\circ(T) = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$$



Exercice

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction suivante en fonction des pressions partielles à l'équilibre des éléments chimiques :



$$K^\circ(T) = \frac{P(\text{H}_2\text{O}, \text{eq})^2 P^\circ}{P(\text{H}_2, \text{eq})^2 P(\text{CO}_2, \text{eq})}$$

Si on inverse le sens d'écriture de la réaction chimique, on passe de K à $\frac{1}{K}$ (cela revient à multiplier par (-1) tous les coefficients stœchiométriques algébriques). De manière plus générale, si on multiplie l'équation de réaction chimique par un coefficient α réel quelconque, la nouvelle constante d'équilibre s'écrit K^α .

c) Évolution d'un système vers l'équilibre

D'un point de vue thermodynamique, tout système **tend de manière spontanée** à faire en sorte que $Q_r = K^\circ(T)$, c'est-à-dire tend à atteindre l'équilibre. Ainsi, connaissant la valeur de Q_r à un instant donné (par exemple au moment du mélange de réactifs) on peut prédire ce qu'il va *a priori* se produire dès cet instant :

Prédiction de l'évolution d'un système

- si $Q_r < K^\circ(T)$, le système évolue en sens direct (des réactifs vers les produits) ;
- si $Q_r = K^\circ(T)$, le système est stable, pas d'évolution ;
- si $Q_r > K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens indirect.

Cela se comprend schématiquement avec $Q_r = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}}$ comme les activités sont proportionnelles (sauf pour les solides) aux quantités de matière des espèces. Si par exemple $Q_r < K^\circ$, Q_r est donc trop petit, il n'y a pas assez de produits par rapport aux réactifs, donc la réaction se déplace de sorte à avoir plus de produits et moins de réactifs : on augmente donc Q_r dans le sens direct.



Exercice

On considère la réaction chimique d'équation $\text{C}_2\text{H}_{4,(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{g})}$ avec $K^\circ(T = 573 \text{ K}) = 4,0 \cdot 10^{-3}$. On introduit chaque réactif et produit avec la même quantité de matière

$n_0 = 1,0$ mol. La pression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est de 70 bar. Préciser le sens spontané de la réaction.

$$p_i = \frac{70}{3} = 23,3 \text{ bar et } Q = 4,3 \cdot 10^{-2} < K^\circ. \text{ Donc formation des réactifs.}$$

III.5 Composition chimique d'un système à l'état final

La connaissance de Q_r par rapport à la valeur de $K^\circ(T)$ est certes importante, mais la valeur même de la constante d'équilibre a une influence considérable sur la composition du système à l'équilibre. En considérant que la réaction se produit en sens direct (si $Q_r < K^\circ(T)$), on peut distinguer trois cas :

- Si $K^\circ(T) \gg 1$ la réaction est **quasi-totale**. On peut alors considérer que l'avancement maximal est atteint $x \simeq x_{\max}$ et le réactif limitant disparaît (on emploie alors le symbole $\rightarrow$ plutôt que $\rightleftharpoons$)

Plusieurs points de vigilance :

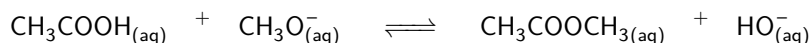


- il **reste du réactif limitant**, en très faible quantité mais il y en a toujours : c'est pour cela que l'on parle d'**équilibre** entre les réactifs et les produits ;
- d'autre part il se peut qu'une réaction soit bloquée cinétiquement : elle devrait se produire de façon totale, mais elle peut être tellement lentement que l'on a l'impression qu'elle ne se produit pas.

- Si $K^\circ(T) \ll 1$, la réaction est quasi-inexistante, il y a peu d'évolution par rapport aux conditions initiales.
- Si $K^\circ(T) \simeq 1$, la réaction est dite limitée, et il faut alors **calculer explicitement** l'avancement. En cas de doute, de toute façon, calculez l'avancement rigoureusement.

III.6 Exemples de détermination d'une composition à l'équilibre

Considérons la réaction ci-après dont la constante d'équilibre est $K^\circ(T) = 1,6 \cdot 10^{-4}$

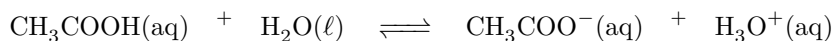


En prenant $n_1 = 0,1$ mol et $n_2 = 0,3$ mol, on doit résoudre le polynôme

$$0,99984 \cdot x^2 + 6,4 \cdot 10^{-5}x - 4,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

conduisant à $x = -2,22 \cdot 10^{-3}$ ou $x = 2,16 \cdot 10^{-3}$, soit un rendement de $\eta = \frac{x}{x_{\max}} = \frac{2,16 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 2,1\%$

Prenons un autre exemple de constante d'équilibre toujours faible $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{-5}$:



Partons de $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'avancement étant supposé faible, on peut effectuer l'approximation $x \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$. Après avoir écrit un tableau d'avancement en concentration, on a donc :

$$K^\circ = \frac{x^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - x} \simeq \frac{x^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \Rightarrow x = \sqrt{K^\circ [\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1.2)$$

On vérifie enfin toujours l'hypothèse de départ $x \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$, c'est donc conforme. Le calcul exact ne change que le troisième chiffre significatif ($2,52 \cdot 10^{-3}$ vs $2,53 \cdot 10^{-3}$).

Exercices

1.1 Description d'un système

1. Une solution d'acide sulfurique fumant contient 95 % de H_2SO_4 en masse. Une telle solution a une densité de 1,84. Déterminer la concentration molaire en acide sulfurique de cette solution. On donne $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
2. On considère un mélange gazeux eau H_2O - ammoniac NH_3 de fraction massique en eau $w_{\text{eau}} = 0,30$. Déterminer les fractions molaires en eau et ammoniac de ce mélange. Commenter le résultat obtenu. Pouvaient-on s'y attendre ?
3. On considère un volume $V = 11,3 \text{ L}$ d'un mélange de gaz (supposés parfaits) à la température $T = 60,0^\circ\text{C}$ sous une pression $P = 1,60 \text{ bar}$. Ce mélange est composé, en masse, de 45 % de diazote, 30 % de dioxygène et 25 % de dioxyde de carbone. Calculer les fractions molaires puis les pressions partielles des trois gaz.

1. La concentration molaire est définie par $c = \frac{n}{V}$. Il faut donc connaître la quantité de matière contenue dans un volume V donné : $n = \frac{m}{M}$ et $m = 0,95\rho V = 0,95d\rho_{\text{eau}}V$ en notant ρ la masse volumique de l'espèce et d sa densité. D'où finalement :

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,95d\rho_{\text{eau}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 17,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (1.3)$$

(attention aux unités : j'ai utilisé ρ_{eau} en $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$!)

2. Soit on écrit tout de manière littérale (préférable), soit on pose que l'on étudie un système de masse totale 1,0 kg et on effectue les calculs avec cela : en effet, s'agissant de **grandeurs intensives**, peu importe la taille du système pour les calculer.

- Méthode "simple" : $m_{\text{eau}} = w_{\text{eau}} \times m_{\text{tot}} = 0,30 \text{ kg}$ donc $m_{\text{NH}_3} = 0,70 \text{ kg}$. On calcule ensuite les quantités de matière : $n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{300}{18} = 16,7 \text{ mol}$, et $n_{\text{NH}_3} = 41,2 \text{ mol}$. Ainsi $x_{\text{eau}} = \frac{16,7}{16,7 + 41,2} = 0,29$
- Méthode littérale : $x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{m_{\text{eau}}/M_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}}/M_{\text{eau}} + m_{\text{NH}_3}/M_{\text{NH}_3}}$ puis avec $m_{\text{eau}} = w_{\text{eau}}m_{\text{tot}}$ et $m_{\text{NH}_3} = w_{\text{NH}_3}m_{\text{tot}} = (1 - w_{\text{eau}})m_{\text{tot}}$, il vient en simplifiant :

$$x_{\text{eau}} = \frac{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}} + (1 - w_{\text{eau}})/M_{\text{NH}_3}} = 0,29 \quad (1.4)$$

Le résultat est quasiment le même pour les fractions massiques et molaires car les masses molaires des deux espèces sont proches (17 et $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3. Les fractions molaires s'obtiennent facilement en considérant (comme dans la question précédente), une masse totale de gaz de 1 kg (même si ce n'est pas la vraie masse totale), afin de calculer la fraction molaire correspondante. On obtient donc après calculs $n(\text{N}_2) = 16,1 \text{ mol}$, $n(\text{O}_2) = 9,38 \text{ mol}$ et $n(\text{CO}_2) = 5,7 \text{ mol}$. On obtient ainsi les fractions molaires :

$$x(\text{N}_2) = \frac{16,1}{31,2} = 0,5 \quad \text{et} \quad x(\text{O}_2) = 0,30 \quad \text{et} \quad x(\text{CO}_2) = 0,20 \quad (1.5)$$

La connaissance des fractions molaires permet alors d'appliquer la loi de Dalton : $P_i = x_i P_{\text{tot}}$ avec P_{tot} la pression totale, soit ici P . D'où numériquement :

$$P(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)P = 0,80 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{O}_2) = 0,32 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2) = 0,48 \text{ bar}$$

On constate que l'on n'utilise ni la température, ni le volume : en soi cela n'a pas d'importance. On aurait pu s'en servir si on avait cherché exactement la quantité de matière totale en éléments gazeux, puis la quantité de matière de chacun des réactifs dans le mélange réel.

1.2 Fuite d'eau

Dans une buanderie de 30 m^3 , supposée hermétiquement fermée et à la température de 20°C , une flaque d'eau d'environ 1 L s'est déversée suite à une fuite d'une machine à laver. Le taux initial d'humidité de la buanderie est de 60%, c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à 60% de la pression de vapeur saturante (qui vaut ici $P_s(20^\circ\text{C}) = 2,35 \text{ kPa}$).

1. Quelle transformation va se produire ? Expliquer pourquoi, en justifiant.
2. Déterminer l'état final du système : pression partielle de l'eau dans l'air, quantité d'eau liquide restante s'il en reste, position d'équilibre dans le diagramme (P,T) de l'eau.

1. La lecture d'un diagramme (P,T) nous renseigne qu'à l'équilibre, si $P < P_s$, on se situe dans la zone où l'état physique de l'eau est l'état vapeur. Or, il existe de l'eau à l'état liquide également, ce qui n'est possible que pour $P = P_s$. L'eau va donc s'évaporer, et à l'équilibre :

- soit toute l'eau est à l'état de vapeur et $P < P_s$;
- soit il coexiste l'eau à l'état liquide ET vapeur, et $P = P_s$.

2. Supposons que ce soit la première possibilité. Il faut donc calculer la pression en eau vapeur dans la pièce issue de l'évaporation du litre d'eau. Ce litre correspond à une quantité de matière, en utilisant les unités S.I. :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{1 \cdot 10^3 \times 1 \cdot 10^{-3}}{(16 + 2 \times 1) \times 10^{-3}} = 56 \text{ mol} \quad (1.6)$$

Si toute cette quantité de matière s'est évaporée, cela correspond à une pression totale de :

$$P(\text{eau}) = P_{\text{ini}} + \frac{nRT}{V} = 0,60 \times P_s(20^\circ\text{C}) + \frac{56 \times 8,314 \times (273 + 20)}{30} = 5,47 \text{ kPa} \quad (1.7)$$

où la pression initiale correspond à 60% de la pression de vapeur saturante. Ce n'est donc pas cohérent avec $P < P_s$. C'est donc la deuxième hypothèse, il reste de l'eau à l'état liquide. On peut déterminer la quantité de matière d'eau qui s'est évaporée car la pression en vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante :

$$P_s(20^\circ\text{C}) = P_{\text{ini}} + \frac{n_{\text{evap}}RT}{V} \quad (1.8)$$

d'où

$$n_{\text{evap}} = \frac{(P_s(20^\circ\text{C}) - P_{\text{ini}})V}{RT} = 12 \text{ mol} \quad (1.9)$$

Il reste donc un volume de $V_{\text{liq}} = \frac{(n - n_{\text{evap}}) \times M}{\rho} = 0,79 \text{ L}$.

1.3 Oxydation ménagée

1. Écrire l'équation-bilan en phase gazeuse de l'oxydation de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en acide carboxylique CH_3COOH et eau par le dioxygène.
2. Le dioxygène étant en excès, l'oxydation de 23 g de cet alcool fournit 24 g de l'acide carboxylique correspondant. Calculer le rendement de cette réaction.

1. Il est donné dans la question les deux réactifs et les deux produits. L'équilibre de l'équation de réaction est ici très simple :



2. Attention à bien calculer le rendement à partir d'un rapport de quantité de matière.

Un rapide tableau d'avancement conduit, avec $n = \frac{23}{46} = 0,50 \text{ mol}$, à :

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)} + \text{O}_{2,(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$			
Initial	0,50	excès	0	0
Final	$0,50 - \xi_f$	excès	ξ_f	ξ_f

sachant que l'on produit une quantité de matière d'acide carboxylique $\xi_f = \frac{24}{60} = 0,40 \text{ mol}$. L'avancement maximal de la réaction étant de $\xi_{\text{max}} = 0,50 \text{ mol}$, le rendement est donc de $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = 80\%$!

1.4 Combustion du gazole

(d'après concours PSI E3A 2016)

1. Le gazole (de formule chimique "statistique" $C_{7,25}H_{13}$, étant donné qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs hydrocarbures ayant des chaînes carbonées plus ou moins longues) à l'état gazeux est lié, en présence de dioxygène, à une équation de combustion produisant de l'eau (à l'état liquide) et du dioxyde de carbone gazeux. Écrire l'équation de la réaction avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour le gazole.
2. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des pressions partielles à l'équilibre.
3. Infirmer ou confirmer *rigoureusement* la phrase suivante "pour brûler 1 kg de gazole, il faut disposer de 14,3 kg d'air ; on produit alors 3,2 kg de dioxyde de carbone et 1,2 kg d'eau".
4. En réalité on constate que la combustion est incomplète et l'on n'obtient que 1,0 kg d'eau. Préciser le rendement de cette réaction.

Données : dans l'air ambiant à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1$ bar, contenant surtout du dioxygène et du diazote, la fraction molaire de dioxygène dans l'air est $x(\text{O}_2) = 0,21$.

1.5 Faites le plein de vitamines !

La vitamine C, ou acide ascorbique, est connue pour ses bienfaits, notamment en période hivernale. Elle a pour formule chimique $C_6H_8O_6$.

Une solution aqueuse de volume $V = 50$ mL est obtenue en introduisant dans de l'eau 0,010 mol d'acide ascorbique et 0,015 mol d'éthanoate de sodium de formule $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})})$.

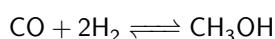
La réaction se produisant est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction est égale à $K^\circ = 4.9$ à 25°C .

1. Que peut-on en conclure de la valeur de la constante d'équilibre ?
2. Écrire le tableau d'avancement associé à la réaction chimique. On notera x l'avancement volumique.
3. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des réactifs et produits à l'équilibre.
4. En déduire l'avancement final x_f .
5. Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
6. En déduire alors le rendement de cette réaction. Conclusion ?

1.6 Fabrication du méthanol ★

Le méthanol, encore appelé alcool de bois, peut être synthétisé en phase gazeuse par la réaction suivante :



pour lequel on donne la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(573\text{ K}) = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

On désire obtenir, à l'équilibre à 573 K en partant des proportions stœchiométriques en CO et H_2 un rendement en méthanol égal à $\eta = 70\%$.

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en chacune des espèces, puis en fonction des fractions molaires et de la pression totale.
2. En notant n_0 la quantité de matière de monoxyde de carbone introduite dans l'enceinte réactionnelle, exprimer les fractions molaires en fonction de η .
3. Quelle pression doit-on imposer au système pour avoir un tel rendement à l'équilibre ?

1.7 Déplacement d'équilibre ★

Un récipient de volume $V_0 = 2,00$ L contient initialement 0,500 mol de COBr_2 , qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

1. Déterminer la composition du système à l'équilibre sachant que la constante d'équilibre à 346 K vaut $K^\circ = 5,46$.

2. Calculer le taux de dissociation de COBr_2 (correspond au pourcentage ayant réagi).
3. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00 mol de monoxyde de carbone CO (sans changer la température). Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout, et conclure quant à l'évolution ultérieure du système.
4. Déterminer la composition du système lorsqu'un nouvel état d'équilibre est observé.

1. Il n'y a pas de produits, la réaction se produit donc nécessairement dans le sens direct, car $Q_r = 0 < K^\circ$. La constante d'équilibre étant proche de 1, il faut écrire un tableau d'avancement en quantité de matière et résoudre explicitement l'équation liée à la constante d'équilibre.

mol	$\text{COBr}_{2,(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2,(g)}$
Initial	0,500 0 0
Final	$0,500 - \xi_f$ ξ_f ξ_f

On exprime alors la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles puis des quantités de matière des différents composés à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a(\text{CO})_{\text{eq}} a(\text{Br}_2)_{\text{eq}}}{a(\text{COBr}_2)_{\text{eq}}} = \frac{P(\text{CO})_{\text{eq}} P(\text{Br}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{COBr}_2)_{\text{eq}} P^\circ} \quad (1.12)$$

On utilise alors l'expression associée aux pressions partielles $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ (ici la loi de Dalton n'est pas forcément pertinente, comme on connaît l'expression de chaque quantité de matière) :

$$K^\circ = \frac{\frac{n(\text{CO})_{\text{eq}} RT}{V} \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{eq}} RT}{V}}{\frac{n(\text{COBr}_2)_{\text{eq}} RT}{V} P^\circ} = \frac{\xi_f^2 RT}{VP^\circ(0,500 - \xi_f)} \quad (1.13)$$

On développe alors pour obtenir un polynôme d'ordre 2 en ξ_f :

$$\xi_f^2 = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT} (0,500 - \xi_f) \iff \xi_f^2 - 0,380(0,500 - \xi_f) = 0 \quad (1.14)$$

d'où :

$$\xi_f^2 + 0,380\xi_f - 0,190 = 0 \quad (1.15)$$

admettant deux solutions réelles :

$$\xi_{f,1} = \frac{-0,380 + \sqrt{0,380^2 + 4 \times 0,190}}{2} = 0,286 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_{f,2} = \frac{-0,380 - \sqrt{0,380^2 + 4 \times 0,190}}{2} = -0,666 \text{ mol} \quad (1.16)$$

C'est donc nécessairement la première solution, et on vérifie que $\xi_{f,1} < \xi_{\text{max}} = 0,500 \text{ mol}$.

2. Le taux de dissociation est alors de :

$$\alpha = \frac{n_{\text{réagi}}}{n_{\text{initial}}} = \frac{\xi_{f,1}}{n_{\text{ini}}} = 0,57 = 57\% \quad (1.17)$$

3. Le nouvel état initial est indiqué dans le nouveau tableau d'avancement :

mol	$\text{COBr}_{2,(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2,(g)}$
Initial	0,214 2,29 0,286

Le quotient réactionnel s'écrit donc :

$$Q_r = \frac{n(\text{CO})n(\text{Br}_2)RT}{n(\text{COBr}_2)VP^\circ} = \frac{2,29 \times 0,286 \times 8,314 \times 346}{0,214 \times 2,00 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 44 > K^\circ \quad (1.18)$$

donc la réaction se déplace en sens indirect.

4. Deux possibilités : soit on écrit la réaction dans le sens contraire, soit on considère que l'on a un avancement négatif. Si avancement négatif, on a donc à résoudre :

$$K^\circ = \frac{(2,29 + \xi_f)(0,286 + \xi_f)RT}{VP^\circ(0,214 - \xi_f)} \quad (1.19)$$

conduisant à deux solutions : $\xi_{f,1} = -2,74 \text{ mol}$ et $\xi_{f,2} = -0,209 \text{ mol}$. La première solution n'est pas envisageable, car alors la quantité de matière de Br_2 deviendrait négative. Donc $\xi_f = -0,209 \text{ mol}$ et l'état final est :

mol	$\text{COBr}_{2,(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2,(g)}$
Final	0,423 2,08 0,077

Autre possibilité : on écrit la réaction dans le sens réel, avec le tableau d'avancement associé :

mol	CO _(g)	+	Br _{2,(g)}	$\rightleftharpoons$	COBr _{2,(g)}
Initial	2,29		0,286		0,214
Final	2,29 - ξ_f		0,286 - ξ_f		0,214 + ξ_f

La constante d'équilibre associée à cette réaction est l'inverse de la réaction initiale :

$$K' = \frac{1}{K^\circ} = \frac{n(\text{COBr}_2)_{\text{eq}} VP^\circ}{n(\text{CO})_{\text{eq}} n(\text{Br}_2)_{\text{eq}} RT} = \frac{VP^\circ (0,214 + \xi_f)}{(2,29 - \xi_f)(0,286 - \xi_f) RT} \quad (1.20)$$

On retrouve la même équation que précédemment, en changeant ξ_f en $-\xi_f$. Les solutions sont donc les mêmes au signe près, et les conclusions identiques.