

Description d'un système et de son évolution vers un état final

1.1 Description d'un système physico-chimique	2
1.1.1 Constituants d'un système physico-chimique	2
1.1.2 Grandeurs extensives et intensives	2
1.2 Étude de la transformation chimique	3
1.2.1 Équation de réaction	3
1.2.2 Constante thermodynamique d'équilibre	3
1.3 Composition chimique d'un système à l'état final	5
1.3.1 Influence de la valeur de la constante d'équilibre	5
1.3.2 Exemples de détermination d'une composition à l'équilibre	5

Questions de cours :

- 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 stoechiométriques. Sur un exemple au choix de l'examinateur, 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 :

- Recenser les espèces physico-chimiques présents dans un système. (Ex. 1)
- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. (Ex. 1, ??)
- Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée. (Ex. 2, 3)
- Déterminer une constante d'équilibre. (Ex. 3, 4, 5, 6)
- Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. (Ex. 2, 3, 4)
- 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. (Ex. 3, 4, 5, 6)
- Exprimer le quotient réactionnel. (Ex. 3, 4, 5, 6)
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique. (Ex. 6)
- Identifier un état d'équilibre 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. (Ex. 2, 3, 4, 5, 6)
- Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre. (Ex. 5)

Manipulations de cours :

- Simulation numérique

I. Description d'un système physico-chimique

I.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 : $Zn_{(s)}$ (solide), $H_2O_{(g)}$ (gazeux), $CH_3CH_2OH_{(aq)}$ (aqueux, c'est-à-dire une petite proportion d'éthanol présente dans une solution contenant en grande majorité de l'eau), $CH_3CH_2OH_{(l)}$ (alcool pur, à l'état liquide), ...

Par exemple, si on considère de l'eau salée, issue de la dissolution du sel de table $NaCl$, on pourra noter dans le système trois constituants physico-chimiques majeurs : $H_2O_{(l)}$, $Na^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$.

I.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 et concentration massique (cf. chapitre précédent), puis :

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

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

*

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** : $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$ 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 $P_i = x_i P_{tot}$.

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

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, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, et T la température en kelvin.



Exercice

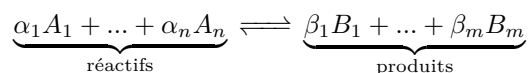
On considère un gaz contenant 0,50 mol de $CO_{2,(g)}$ et 0,35 mol de $H_2O_{(g)}$. Calculer la fraction massique et molaire de chacun des constituants physico-chimiques.

$$x(CO_2) = 0,59, m(CO_2) = 22 \text{ g}, m(H_2O) = 6,3 \text{ g d'où } w(CO_2) = 0,78.$$

II. Étude de la transformation chimique

II.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.

II.2 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** ($[A_i] < 1 \text{ mol L}^{-1}$), $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ où c_i est la concentration molaire de l'espèce A_i et $c^\circ = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ 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**.

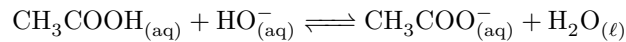
Par exemple, considérons la réaction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, on écrit le quotient réactionnel en fonction des activités puis on utilise les formules précédentes :

$$* \quad Q_r = \frac{a(\text{Cu})^1 \times a(\text{Zn}^{2+})^1}{a(\text{Cu}^{2+})^1 \times a(\text{Zn})^1} = \frac{1 \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ}}{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \times 1} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.2)$$



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 :

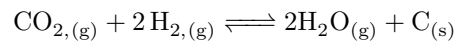
*

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



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 à l'équilibre, pas d'évolution macroscopique des quantités de matière ;
- 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 $\text{C}_2\text{H}_{4,(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$ 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. Composition chimique d'un système à l'état final

III.1 Influence de la valeur de la constante d'équilibre

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 :



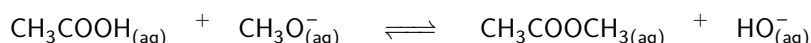
- il **reste du réactif limitant**, en très faible quantité mais il y en a toujours : c'est pour cela que l'on parle d'**équilibre** entre les réactifs et les produits ;
- d'autre part il se peut qu'une réaction soit bloquée cinétiquement : elle devrait se produire de façon totale, mais elle peut être 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, on a affaire à un **état d'équilibre chimique**, et il faut alors **calculer explicitement** l'avancement. En cas de doute, de toute façon, calculez l'avancement rigoureusement.

III.2 Exemples de détermination d'une composition à l'équilibre

a) Résolution polynômiale

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



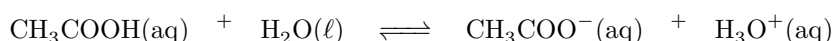
En prenant $n_1 = 0,1$ mol et $n_2 = 0,3$ mol, on doit résoudre le polynôme

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

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

b) Résolution avec approximation

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



Partons de $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,40 \text{ mol L}^{-1}$. 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 :

$$K^\circ = \frac{x^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - x} \simeq \frac{x^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \implies x = \sqrt{K^\circ [\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (1.3)$$

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 $2,53 \cdot 10^{-3}$).

c) Résolution par simulation numérique

Considérons un cas non soluble numériquement, cas assez fréquent où la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs ou des produits est supérieur à 2 (car on aboutit à une équation polynomiale d'ordre supérieure à 3) : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$ de constante d'équilibre $K = 2,1 \cdot 10^{-18}$

Considérons $c_0(\text{I}_2) = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ et $c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Exercice

Ecrivez la relation vérifiée par l'avancement volumique x_{eq} à l'équilibre.

Après avoir écrit un tableau d'avancement, on trouve $K = \frac{4x_{\text{eq}}^3}{(c_0(\text{I}_2) - x_{\text{eq}}) \times (c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x_{\text{eq}})^2}$.

Pour la résolution, s'agissant d'une équation algébrique, nous allons nous servir de la méthode dichotomique (cf. annexe) :

- on commence par une représentation graphique appropriée de la fonction dont on cherche son zéro ;
- on définit alors l'intervalle pour lequel le zéro de la fonction se trouve ;
- on applique l'algorithme par dichotomie

```
1  ## Modules ##
2  import numpy as np
3  import matplotlib.pyplot as plt
4  import scipy.optimize as sp
5
6  ## Variables ##
7  K = 2.1*10**(-18)
8
9  ## Représentation graphique ##
10 def f(x):
11     return K-4*x**3/((1-x)*(0.5-2*x)**2)
12
13 x=np.linspace(0,1e-6,1000)
14 plt.plot(x,f(x))
15 plt.axis(ymin=-3*10**(-18),ymax =3*10**(-18)) #paramètres choisis par tâtonnement
16 plt.show()
17
18 ## Recherche dichotomique ##
19 def rech_dicho(f,a,b,eps):
20     if f(a)*f(b)>0:
21         return print('Impossible d\'appliquer la recherche dichotomique')
22     else:
23         while (b-a)>2*eps:
24             m=(a+b)/2
25             if f(a)*f(m)<0:
26                 b=m
27             else:
28                 a=m
29         return (a+b)/2
30
31 print(rech_dicho(f,0,10**(-1),10**(-16)))
32 print(sp.bisect(f,0,1e-1,xtol=1e-16)) #module tout prêt
```

Cela renvoie $x_{\text{eq}} = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, soit un rendement très faible, prévisible vu la valeur de la constante d'équilibre.

NB : on aurait pu ici réaliser une approximation que $x_{\text{eq}} \ll 0,5$.

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 $d = 1,84$. Déterminer la concentration molaire en acide sulfurique de cette solution en fonction de d , $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ et ρ_{eau} . On donne $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1 \text{ g mol}^{-1}$.
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.

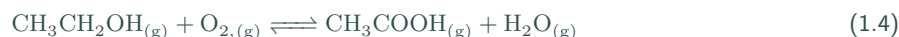
Conseils/méthode

- 2) une façon simple consiste à partir d'un système de taille connue (1 mole ou 1 kg suivant les données).
- 3) il faut mobiliser la méthode de la question précédente pour obtenir les fractions molaires. Ensuite, connaissant la pression totale et les fractions molaires, une formule permet d'obtenir ce qui est demandé.

1.2 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. Montrer que le rendement de cette réaction est de 80%.

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		0	0
Final	$0,50 - \xi_f$		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 $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = 80\%$!

1.3 Combustion du gazole

(d'après concours PSI E3A 2016)

1. Le gazole (de formule chimique "statistique" $\text{C}_{7,25}\text{H}_{13}$, étant donné qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs hydrocarbures ayant des chaînes carbonées plus ou moins longues le chiffre 7,25 correspond à un mélange entre des espèces avec 7 et 8 carbones) 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 $x(\text{O}_2) = 0,21$.

Conseils/méthode

- 1) Vigilance à bien respecter le coefficient demandé d'une part, et bien préciser les états physiques d'autre part ;
- 2) Y aller par étape avec les activités si vous n'êtes pas à l'aise pour obtenir une constante d'équilibre.
- 3) Vigilance, on parle d'air, pas de dioxygène ;
- 3) il faut mobiliser la méthode de la question précédente pour obtenir les fractions molaires. Ensuite, connaissant la pression totale et les fractions molaires, une formule permet d'obtenir ce qui est demandé.

1.4 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 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Une solution aqueuse de volume $V = 50$ mL est obtenue en introduisant dans de l'eau $V_1 = 20$ mL de solution d'acide ascorbique de concentration $c_1 = 0,50$ mol L⁻¹ et $V_2 = 30$ mL de solution d'éthanoate de sodium de concentration $c_2 = 0,2$ mol L⁻¹ (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 .

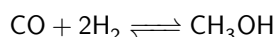
1. Que peut-on en conclure de la valeur de la constante d'équilibre ?
2. Écrire le tableau d'avancement associé à la réaction chimique. On notera x l'avancement volumique.
3. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des concentrations des réactifs et produits à l'équilibre.
4. En déduire l'avancement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

Conseils/méthode

- 2) bien tenir compte de la dilution ;
- 4) la valeur de la constante d'équilibre n'invite pas à faire une approximation : un calcul exact avec un polynôme d'ordre 2 est attendu (utilisez une calculatrice pour obtenir les valeurs numériques des racines).

1.5 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 H₂ 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 ?

4. En partant de proportions non stœchiométriques $n_0(\text{CO}) = 0,3 \text{ mol}$ et $n_0(\text{H}_2) = 0,2 \text{ mol}$, déterminer par résolution numérique les quantités de matière des réactifs et produit à l'équilibre. On considérera que la pression est constante de valeur $P_{\text{tot}} = 3,0 \text{ bar}$

Conseils/méthode

- 2) Il ne faut pas rater l'information des proportions stœchiométriques. Faites un tableau d'avancement, ça peut être pertinent. La quantité totale de gaz vaut $n_{\text{tot}} = n_0(3 - 2\eta)$. On trouve $x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\eta}{3 - 2\eta}$, $x(\text{CO}) = \frac{1 - \eta}{3 - 2\eta}$ et $x(\text{H}_2) = \frac{2(1 - \eta)}{3 - 2\eta}$.
- 3) on trouve environ 82 bars.
- 4) il faut utiliser la méthode du cours, à partir d'un tableau d'avancement, tout injecter dans la constante d'équilibre, puis résoudre une équation du type $f(x) = 0$ avec résolution numérique via Python.

1.6 Déplacement d'équilibre

Un récipient de volume $V_0 = 2,00 \text{ L}$ contient initialement $0,500 \text{ mol}$ de $\text{COBr}_{2,\text{(g)}}$, qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

- Déterminer la composition du système à l'équilibre sachant que la constante d'équilibre à 346 K vaut $K^\circ = 5,46$.
- Calculer le taux de dissociation de COBr_2 (correspond au pourcentage ayant réagi).
- L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute $2,00 \text{ mol}$ 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.
- 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	$\text{COBr}_{2,\text{(g)}}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{\text{(g)}}$	+	$\text{Br}_{2,\text{(g)}}$
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 :

$$K^\circ = \frac{a(\text{CO})_{\text{eq}} a(\text{Br}_2)_{\text{eq}}}{a(\text{COBr}_2)_{\text{eq}}} = \frac{P(\text{CO})_{\text{eq}} P(\text{Br}_2)_{\text{eq}}}{P(\text{COBr}_2)_{\text{eq}} P^\circ} \quad (1.6)$$

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) :

$$K^\circ = \frac{\frac{n(\text{CO})_{\text{eq}} RT}{V} \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{eq}} RT}{V}}{\frac{n(\text{COBr}_2)_{\text{eq}} RT}{V} P^\circ} = \frac{\xi_f^2 RT}{V P^\circ (0,500 - \xi_f)} \quad (1.7)$$

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

$$\xi_f^2 = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT} (0,500 - \xi_f) \iff \xi_f^2 - 0,380(0,500 - \xi_f) = 0 \quad (1.8)$$

d'où :

$$\xi_f^2 + 0,380\xi_f - 0,190 = 0 \quad (1.9)$$

admettant deux solutions réelles :

$$\xi_{f,1} = \frac{-0,380 + \sqrt{0,380^2 + 4 \cdot 0,190}}{2} = 0,286 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_{f,2} = \frac{-0,380 - \sqrt{0,380^2 + 4 \cdot 0,190}}{2} = -0,666 \text{ mol} \quad (1.10)$$

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 :

$$\alpha = \frac{n_{\text{réagi}}}{n_{\text{initial}}} = \frac{\xi_{f,1}}{n_{\text{ini}}} = 0,57 = 57\% \quad (1.11)$$

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 :

$$Q_r = \frac{n(\text{CO})n(\text{Br}_2)RT}{n(\text{COBr}_2)VP^\circ} = \frac{2,29 \times 0,286 \times 8,314 \times 346}{0,214 \times 2,00 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 44 > K^\circ \quad (1.12)$$

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 :

$$K^\circ = \frac{(2,29 + \xi_f)(0,286 + \xi_f)RT}{VP^\circ(0,214 - \xi_f)} \quad (1.13)$$

conduisant à deux solutions : $\xi_{f,1} = -2,74$ mol et $\xi_{f,2} = -0,209$ mol. La première solution n'est pas envisageable, car alors la quantité de matière de Br_2 deviendrait négative. Donc $\xi_f = -0,209$ 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	$\text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2,(g)} \rightleftharpoons \text{COBr}_{2,(g)}$
Initial	2,29 0,286 0,214
Final	$2,29 - \xi_f$ $0,286 - \xi_f$ $0,214 + \xi_f$

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

$$K' = \frac{1}{K^\circ} = \frac{n(\text{COBr}_2)_{\text{eq}}VP^\circ}{n(\text{CO})_{\text{eq}}n(\text{Br}_2)_{\text{eq}}RT} = \frac{VP^\circ(0,214 + \xi_f)}{(2,29 - \xi_f)(0,286 - \xi_f)RT} \quad (1.14)$$

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.

1.1 Description d'un système - CORRECTION

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 :

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,95d\rho_{\text{eau}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 17,8 \text{ mol L}^{-1} \quad (1.15)$$

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

2. Soit on écrit tout de manière littérale, 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" : $m_{\text{eau}} = w_{\text{eau}} \times m_{\text{tot}} = 0,30$ kg donc $m_{\text{NH}_3} = 0,70$ kg. On calcule ensuite les quantités de matière : $n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{300}{18} = 16,7$ mol, et $n_{\text{NH}_3} = 41,2$ 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 :

$$x_{\text{eau}} = \frac{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}}/M_{\text{eau}} + (1 - w_{\text{eau}})/M_{\text{NH}_3}} = 0,29 \quad (1.16)$$

Le résultat est quasiment le même pour les fractions massiques et molaires car les masses molaires des deux espèces sont proches (17 et 18 g 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 $n(\text{N}_2) = 16,1$ mol, $n(\text{O}_2) = 9,38$ mol et $n(\text{CO}_2) = 5,7$ mol. On obtient ainsi les fractions molaires :

$$x(\text{N}_2) = \frac{16,1}{31,2} = 0,5 \quad \text{et} \quad x(\text{O}_2) = 0,30 \quad \text{et} \quad x(\text{CO}_2) = 0,20 \quad (1.17)$$

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.