

Évolution d'un système chimique vers un état final

1

Énoncés des exercices

Données pour l'ensemble des exercices :

- Conversion des unités de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



Exercices d'application du cours

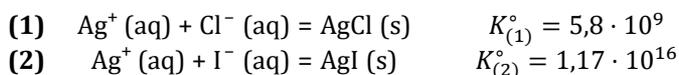
Exercice 1 *Expression des activités et quotients de réaction*

Dans chaque cas, exprimer les activités de chacun des constituants physico-chimiques de ces réactions, puis donner l'expression du quotient de réaction, en fonction des concentrations molaires ou des pressions partielles des constituants intervenant dans l'équation. Les solides seront supposés seuls dans leur phase.

- 1) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{NH}_4^+ (\text{aq})$
- 2) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
- 3) $\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) = \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$
- 4) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{S} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

Exercice 2 *Combinaisons linéaires d'équations de réaction*

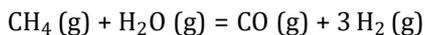
On donne les réactions de précipitation suivantes, avec leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.



Déduire de ces données la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K_{(3)}^\circ$ de formation de l'iodure d'argent à partir de chlorure d'argent et d'ions iodures, que l'on nommera **(3)**. Commenter la valeur obtenue.

Exercice 3 Synthèse du dihydrogène

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :



La transformation se déroule sous une pression totale constante $p_{\text{tot}} = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante thermodynamique d'équilibre K° soit égale à 15.

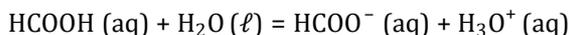
Initialement, le système contient 10,0 moles de méthane, 30,0 moles d'eau, 5,0 moles de monoxyde de carbone et 15,0 moles de dihydrogène.

- 1) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de la pression standard p° . Calculer la valeur de Q_r à l'état initial.
- 2) Le système est-il à l'équilibre chimique ? Justifier.
- 3) Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens évoluera-t-il ? Justifier.

D'après Agro-Véto BCPST

Exercice 4 Taux de dissociation

La dissociation de l'acide méthanoïque HCOOH dans l'eau peut être modélisée par l'équation suivante :

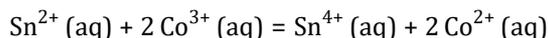


On part d'un système dans lequel on place 3 moles d'acide méthanoïque dans un volume V d'eau.

- 1) Quelle est la différence entre un équilibre chimique et une transformation totale ?
- 2) Donner l'expression du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre en fonction de ces deux paramètres.
- 3) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction du taux de dissociation de l'acide méthanoïque à l'équilibre.

Exercice 5 Calcul d'un avancement maximal en utilisant Python

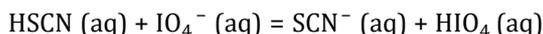
Dans un bécher, on mélange 50 mL d'une solution de nitrate de cobalt (III) de concentration $C_1 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de chlorure d'étain (II) de concentration $C_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation ayant lieu est modélisée par l'équation suivante, de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 2,9 \cdot 10^{56}$ est la suivante :



- Justifier thermodynamiquement que la transformation est extrêmement favorable.
- Écrire en langage Python une fonction `avancementmax` permettant de donner l'avancement maximal noté x_{max} pour une réaction générique du type $aA + bB = cC + dD$ avec à l'état initial une quantité de matière de réactif A et B noté respectivement n_{A0} et n_{B0} .
- Écrire en langage Python un programme, utilisant la fonction `avancementmax` créée à la question précédente, qui donne pour la réaction décrite dans l'énoncé le réactif limitant et les quantités de matière finales des différentes espèces.

Exercice 6 Composition d'un système à l'état final

La réaction chimique en solution aqueuse entre l'acide thiocyanique HSCN et l'ion periodate IO_4^- est modélisée par l'équation suivante. Sa constante thermodynamique d'équilibre, notée K° , vaut 0,80.



On considère deux situations (1 et 2), correspondant à des concentrations différentes dans le mélange initial.

constituant	HSCN (aq)	IO_4^- (aq)	SCN^- (aq)	HIO_4 (aq)
	situation n° 1			
concentration (en mol · L⁻¹)	0,05	0,010	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
	situation n° 2			
concentration (en mol · L⁻¹)	0,010	0,010	0,010	$4,0 \cdot 10^{-2}$

- On s'intéresse dans un premier temps à la situation n° 1.
 - Prévoir le sens d'évolution du système.
 - Déterminer les quantités de matière des espèces à l'état final.
- On s'intéresse maintenant à la situation n° 2.
 - Comment qualifier ce mélange, au regard des concentrations initiales?
 - Prédire le sens d'évolution du système.
 - Déterminer les quantités de matière des espèces à l'état final.

- 3) a) Dans le but de connaître l'avancement à l'équilibre régi par l'équation trouvée aux questions 1b et 2b, proposer en langage Python une fonction `solutioneq` permettant de résoudre une équation du premier et du second degré.
- b) Il est aussi possible d'obtenir l'avancement à l'équilibre en utilisant la méthode dite de dichotomie. On propose alors le code Python suivant :

```

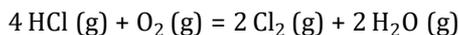
1 def dichotomie(f,a,b,epsilon):
2     if f(a)*f(b)>0:
3         return None
4     else:
5         while (b-a)>=epsilon:
6             c=(a+b)/2
7             if f(b)*f(c)<=0:
8                 a=c
9             else:
10                b=c
11     return c

```

Expliquer, en vous appuyant sur le code précédent, le fonctionnement de cette méthode et en quoi elle nous permet d'obtenir la valeur de l'avancement à l'équilibre.

Exercice 7 *Constituants gazeux*

Soit l'équilibre suivant, appelé équilibre de DEACON.



On considère un mélange initial de $n_0 = 1,0$ mol de chlorure d'hydrogène HCl et $n_0 = 1,0$ mol de dioxygène O_2 . La réaction s'effectue à 500°C et sous une pression de 1 bar.

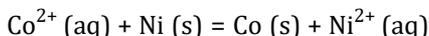
- Donner l'expression du quotient de réaction en fonction des pressions partielles des constituants, puis en fonction des fractions molaires des constituants ainsi que de la quantité de matière totale en espèces gazeuses, de la pression totale p et de la pression standard p° .
- On donne $K^\circ = 10$. Déterminer la composition du système à l'équilibre.



Exercices d'entraînement

Exercice 8 *Récupération de cobalt par oxydoréduction*

Il est possible de former du cobalt à partir d'ions cobalt (II) via une réaction d'oxydoréduction entre les ions cobalt (II) et du nickel solide. La réaction proposée est :



La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction vaut 0,12 à 25 °C, on la notera K° .

- 1) Donner l'expression du quotient réactionnel.
- 2) Quelle est l'influence d'un ajout de nickel solide sur l'évolution du système ?
- 3) Quelle est l'influence d'un ajout de nickel (II) aqueux sur l'évolution du système ?
- 4) On considère un système dans lequel on introduit du nickel solide en excès dans un volume $V_0 = 100$ mL de solution de chlorure de cobalt (II) à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - a) Prévoir l'évolution du système.
 - b) Déterminer la composition finale du système et notamment la masse de cobalt obtenue.
- 5) On considère à présent un système dans lequel on introduit du nickel solide et du cobalt solide en excès dans une solution obtenue en mélangeant un volume $V_0 = 50$ mL de solution aqueuse de chlorure de cobalt (II) à la concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse de chlorure de nickel (II) à la concentration $c_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - a) Calculer les concentrations et quantités de matières en ions Co^{2+} et Ni^{2+} à l'état initial.
 - b) Prévoir le sens d'évolution du système.
 - c) Donner la composition finale du système.

Données : $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 9 Équilibre hétérogène

On considère un système hétérogène siège d'un équilibre chimique modélisé par la réaction suivante de constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 1,83$.

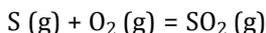


Dans un réacteur de volume $V = 1$ L, initialement vidé d'air et maintenu à la température $\theta = 500$ °C, on introduit une quantité de matière n_0 en sidérite FeCO_3 .

- 1) Déterminer la composition du système dans l'état final (quantités de matière et pression) pour une quantité de matière initiale $n_0 = 10,0$ mmol.
- 2) Même question pour $n_0 = 50,0$ mmol.
- 3) À partir de l'état obtenu à la question précédente, on augmente le volume du réacteur à température constante. Déterminer le volume à partir duquel il n'y a plus d'équilibre chimique.

Exercice 10 Synthèse du dioxyde de soufre

Le soufre gazeux S (g) peut évoluer en dioxyde de soufre SO₂ (g) par oxydation en présence de dioxygène O₂ (g). Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :



On note K° la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction. La dépendance en température de cette constante est traduite par la relation suivante :

$$\frac{d \ln (K^\circ)}{dT} = -\frac{6,92 \cdot 10^4}{T^2}$$

On réalise la transformation à la température $\theta = 1100$ °C et à la pression $p = 1$ bar. L'oxygène provient de l'air, il est introduit en excès par rapport au soufre.

- 1) Est-il intéressant de travailler en excès de dioxygène pour augmenter le rendement de la transformation ?
- 2) La présence de diazote en quantité importante est-elle utile pour augmenter le rendement de la transformation envisagée dans ces conditions ?
- 3) Discuter de l'évolution du système lors d'une élévation de température. Commenter la valeur de la température à laquelle la réaction est réalisée.

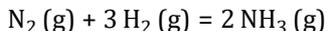
D'après Banque PT

✚ Exercices d'approfondissement

Exercice 11 Synthèse industrielle de l'ammoniac

L'ammoniac NH₃ (g) est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes.

La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé HABER-BOSCH qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente. Pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer. Les réactifs de la synthèse sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale p de 300 bar et à une température T de 723 K.

La constante thermodynamique de cet équilibre vaut $K^\circ = 2,76 \cdot 10^{-5}$ à 723 K. Cependant, la variation de la constante avec la température peut être exprimée avec la relation suivante :

$$\frac{d \ln (K^\circ)}{dT} = -\frac{114,7}{RT^2}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

- 1) Relier la constante thermodynamique d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
- 2) Relier la constante thermodynamique d'équilibre K° aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.
- 3) En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale de gaz en fonction de n_0 et de l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$ de la réaction.
- 4) On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la transformation était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et $\xi_{\text{éq}}$.
- 5) Montrer que la constante thermodynamique d'équilibre peut s'écrire :

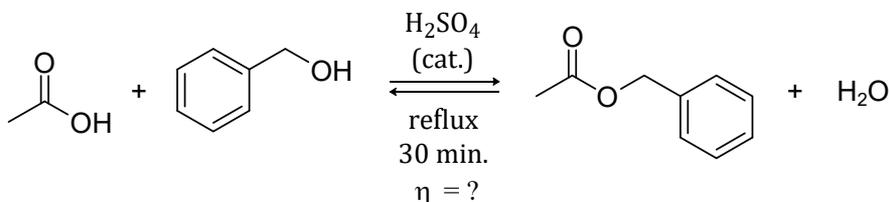
$$K^\circ = \frac{16\rho^2 (2 - \rho)^2 (p^\circ)^2}{27 (1 - \rho)^4 p^2}$$

- 6) Calculer le rendement ρ de la synthèse.
- 7) Quel serait l'effet d'une diminution de pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse? Justifier.
Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle?
- 8) Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse? Justifier.
La synthèse s'effectue à 450 °C, une température relativement élevée. Quelle peut-être la raison de ce choix?

D'après CCINP TSI

Exercice 12 Synthèse d'un ester

On s'intéresse à la formation de l'acétate de benzyle. Sa synthèse par réaction d'estérification est représentée par l'équation suivante.



La constante thermodynamique d'équilibre de cette transformation est notée K° et vaut 4 à 25 °C.

Données :

- Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Densités : $d(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}) = 1,04$; $d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 1,05$; $d(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2) = 1,10$.

Document 1 : Extrait du protocole de l'estérification

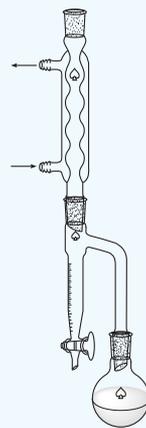
Dans un ballon de 100 mL, introduire un volume $V_1 = 13,5 \text{ mL}$ d'alcool benzylique $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ainsi qu'un volume $V_2 = 7,5 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 et de la pierre ponce. Surmonter le ballon d'un appareil de DEAN-STARK, lui-même surmonté d'un réfrigérant. Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes. À l'issue des 30 minutes de chauffage, laisser refroidir le mélange réactionnel d'abord à l'air ambiant puis en plongeant le ballon dans de l'eau froide.

Document 2 : L'appareil de DEAN-STARK

L'appareil de DEAN-STARK, ou montage de DEAN-STARK, est un montage de verrerie de laboratoire utilisé en chimie de synthèse pour extraire un composé d'un milieu réactionnel. Il a été inventé par Ernest Woodward DEAN et David Dewey STARK en 1920.

Un DEAN-STARK en laboratoire se compose généralement d'un élément de verrerie cylindrique et vertical, généralement gradué sur toute sa longueur et se terminant par un robinet, tout comme une burette. Le haut du cylindre est ajusté au bas du condenseur à reflux et possède aussi un bras qui est relié au ballon ou réacteur contenant le milieu réactionnel.

Au cours de la transformation, des vapeurs contenant le solvant et l'espèce à extraire montent jusqu'au condenseur et, une fois liquéfiées, tombent dans le cylindre gradué. À l'intérieur de celui-ci, les liquides non miscibles se séparent en deux phases. Lorsque la phase supérieure (moins dense) atteint le niveau du bras, elle coule dans celui-ci et retourne dans le ballon réacteur alors que la phase inférieure reste dans le cylindre. Lorsque cette phase inférieure atteint elle aussi le bras, elle pourrait (elle aussi) retourner dans le réacteur, il faut donc le vider (en ouvrant le robinet) autant que nécessaire.



- 1) Proposer un rôle pour l'acide sulfurique.
- 2) Montrer que les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques.
- 3) Donner l'expression de l'activité de l'eau dans ce système. Justifier.