

La transformation chimique



A l'issue de la leçon, l'étudiant doit être capable de définir les termes suivants :

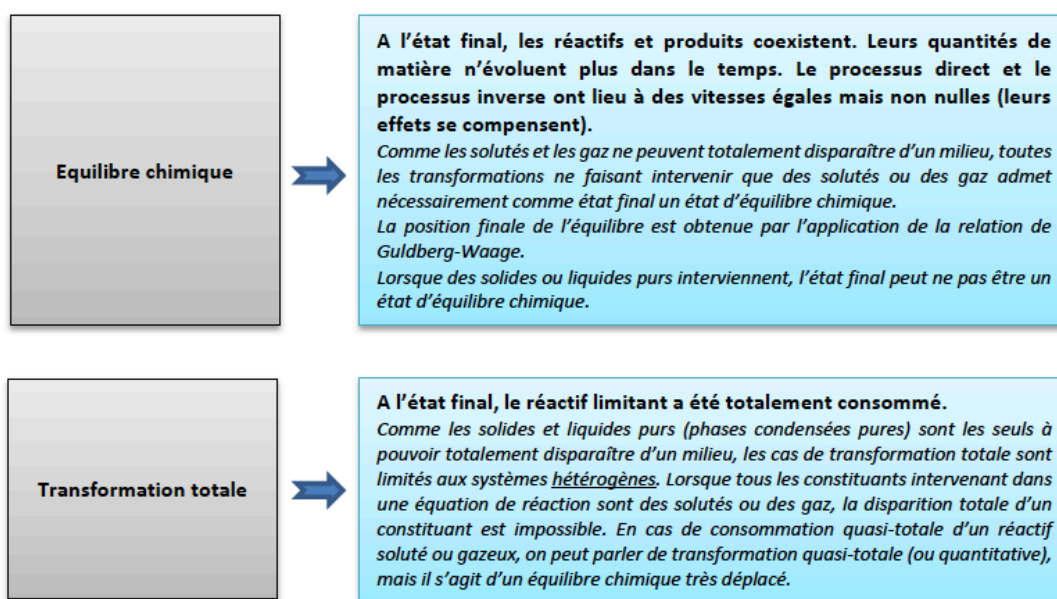
- | | |
|--|--|
| ☐ Coefficient stoechiométrique algébrique | ☐ Equilibre chimique |
| ☐ Avancement d'une réaction | ☐ Activité d'un constituant |
| ☐ Avancement volumique | ☐ Quotient de réaction |
| ☐ Espèce limitante | ☐ Constante d'équilibre |
| ☐ Proportions stoechiométriques | |
| ☐ Taux d'avancement, rendement | |

Capacités

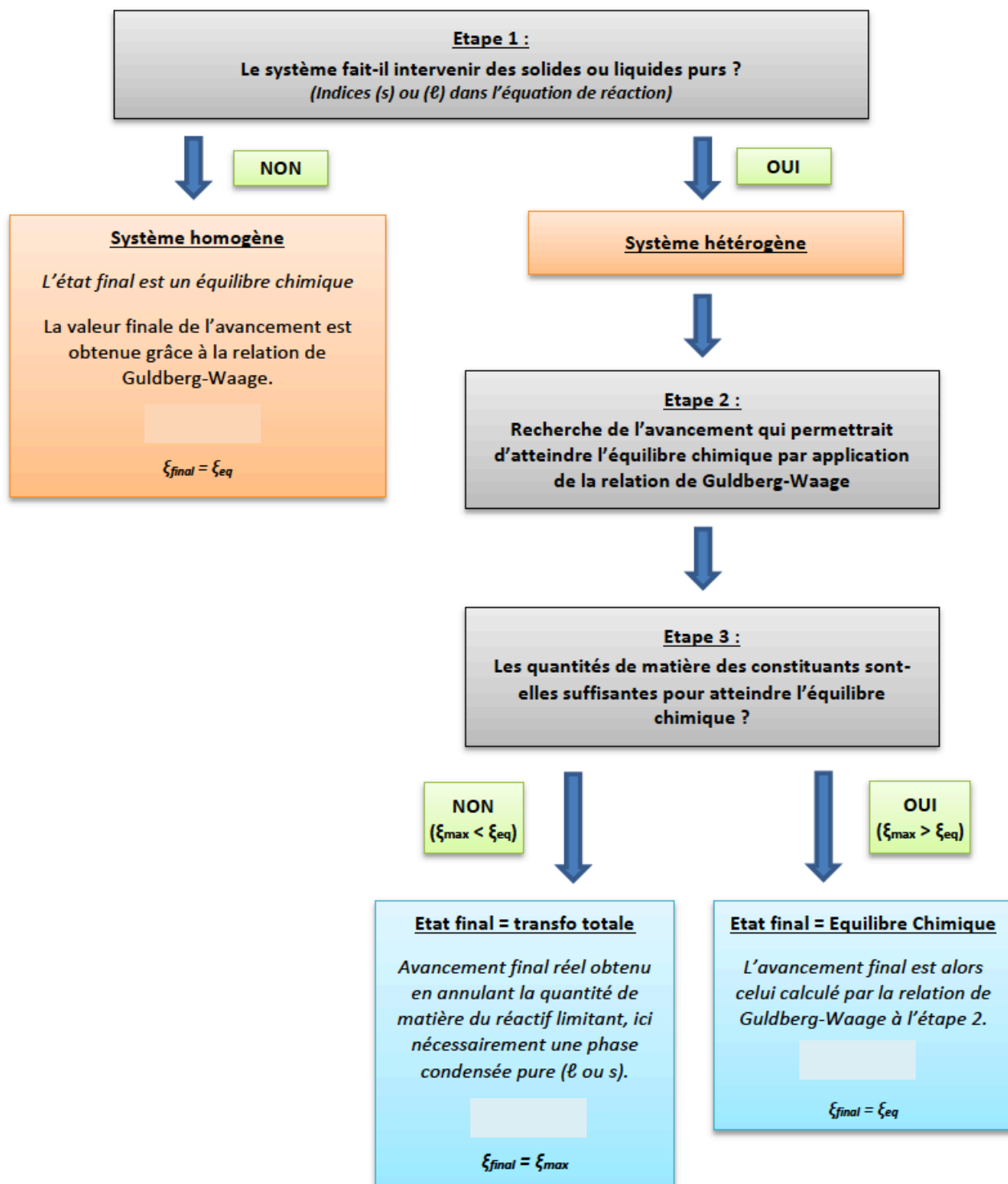
- ☐ Ecrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
- ☐ Déterminer une constante d'équilibre.
- ☐ Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- ☐ Exprimer l'activité d'une espèce chimique 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.
- ☐ 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.
- ☐ Identifier les états d'équilibre ou de rupture d'équilibre

Attitudes et erreurs trop fréquentes

- ❑ Dans l'étude des équilibres en phase gazeuse, il est conseillé de rajouter une colonne « quantité totale de matière de gaz » au tableau d'avancement : n_{tg} qui intervient dans l'expression des pressions partielles : ($p_i = x_i \cdot P = \frac{n_i}{n_{tg}} P$), et donc dans l'expression de $K^\circ(T)$. Il est aussi fort utile d'utiliser le taux de conversion ou le taux d'avancement à la place de l'avancement de réaction.
- ❑ En phase gazeuse, on exprime K° avec les pressions partielles P_i . Ensuite, en fonction des données, pour introduire l'avancement ou le taux de transformation on peut utiliser :
 - la loi des Gaz Parfaits si T et V constantes
 - ou la loi de Dalton : $P_i = x_i \cdot P$ si T et P constantes
- ❑ Lors du calcul numérique de l'avancement de la réaction, vérifier la cohérence de la valeur donnée par la calculatrice. Le résultat peut être négatif, cela signifie que la réaction évolue dans le sens indirect. **En revanche, il ne peut pas conduire à des quantités de matières négatives !!!**
- ❑ Dans l'expression de Q ou de K° , grandeurs sans dimension, C° et P° sont indispensables à l'homogénéité. Cependant, il est usuel d'omettre les C° pour alléger les écritures.
- ❑ On retiendra que $P^\circ = 1$ bar. Il est donc habituel d'exprimer les pressions partielles en bar. Dans tous les cas, contrairement à C° , on n'omettra jamais les P° , pour éviter toute erreur d'unité de pression.
- ❑ **Attention :** Quand un réactif est limitant, il n'est totalement consommé que si la réaction est quantitative.
- ❑ Les gaz (indice (g)) et les solutés (indice (aq)) quand le solvant est l'eau ne peuvent disparaître totalement d'un milieu.
- ❑ Le quotient de réaction Q (qui dépend de la composition du système et de la pression) et la constante d'équilibre K° (qui dépend uniquement de la température) ne doivent pas être confondus !! C'est seulement à l'équilibre chimique que ces deux grandeurs adoptent la même valeur.
- ❑ Déterminer la composition finale d'un système revient généralement à comparer l'avancement « cible », ξ_{eq} , déterminé par la relation de Guldberg et Waage et l'avancement ξ_{max} . Si ξ_{eq} peut être atteint, l'état final est un état d'équilibre chimique. Si ξ_{eq} ne peut être atteint, l'état final correspond à une transformation totale avec consommation totale d'une phase condensée pure (liquide pur ou solide pur).



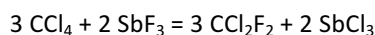
Comment déterminer la composition d'un système chimique à la fin de son évolution ?



Pour s'entraîner sur les tableaux d'avancement**Exercice A**

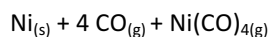
Chacune des transformations ci-dessous sera considérée comme totale.

1. Le tétrachlorure de carbone étant en excès, calculer la masse de SbF_3 (178,8 g/mol) nécessaire pour produire 1,0 g de fréon-12, CCl_2F_2 (121,0 g/mol).



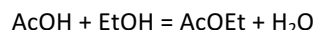
Réponse : $m = 0,99 \text{ g}$

2. 17,0 g d'un échantillon de nickel impur réagissent avec un excès de monoxyde de carbone pour former 6,25 L de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$ à 0°C sous 1 bar. Déterminer le pourcentage massique de nickel ($M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g/mol}$) dans l'échantillon de nickel impur.



Réponse : 95,0%

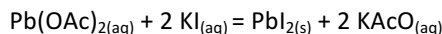
3. Soit la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque CH_3COOH (noté AcOH) :



Un excès d'acide éthanoïque (60 g/mol) est utilisé pour déplacer la réaction dans le sens direct. En partant de $m = 2,30 \text{ g}$ d'éthanol EtOH (46 g/mol), une masse $m_f = 3,05 \text{ g}$ d'éthanoate d'éthyle AcOEt (88 g/mol) est isolée en fin de réaction. Calculer le rendement de cette réaction.

Réponse : $r = 69,3 \%$

4. 5,0 g d'iodure de plomb (II) PbI_2 (461,0 g/mol) sont obtenus lorsque 10g d'éthanoate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (325,3 g/mol) sont mis en solution avec un excès d'iodure de potassium KI.

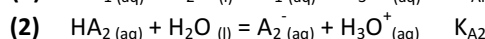
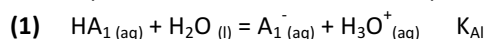


Quel est le rendement de cette transformation?

Réponse : $r = 35,0\%$

EQUILIBRES CHIMIQUES EN SOLUTION**Exercice 1** (Pour apprendre à faire les hypothèses utiles)

Considérons deux acides faibles HA_1 et HA_2 susceptibles de libérer dans l'eau un proton selon les équations de réaction :



K_{A1} et K_{A2} sont respectivement les constantes d'équilibre des équations (1) et (2).

- Donner l'expression littérale des constantes d'équilibre K_{A1} et K_{A2} en fonction des activités puis des concentrations.
- On souhaite étudier le comportement en solution aqueuse de l'acide HA_1 en présence de la base A_2^- .

L'équation de réaction est : **(3)** $HA_1(aq) + A_2^-(aq) = A_1^-(aq) + HA_2(aq)$

Posons $K^\circ(T)$ la constante d'équilibre de cette réaction.

- Que signifie le T dans l'écriture $K^\circ(T)$?
- Donner l'expression littérale de $K^\circ(T)$ et trouver la relation entre $K^\circ(T)$, K_{A1} et K_{A2} .
- On mélange un volume $V_1 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant HA_1 à la concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L avec un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant A_2^- à la concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Indiquer comment évolue à 25°C le système chimique.
- À partir du mélange initial donné à la question précédente, trouver la composition de la solution à l'équilibre pour les trois cas suivants :

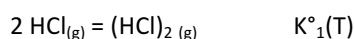
1^{er} cas : $K_{A1} = 10^{-6}$ et $K_{A2} = 10^{-5}$ à 25°C .

2^{ème} cas : $K_{A1} = 10^{-3}$ et $K_{A2} = 10^{-9}$ à 25°C .

3^{ème} cas : $K_{A1} = 10^{-7}$ et $K_{A2} = 10^{-2}$ à 25°C .

EQUILIBRES CHIMIQUES EN PHASE GAZ**Exercice 2** Constante d'équilibre en phase gaz (Pour l'utilisation de la loi des GP)

On étudie l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation bilan :



- Rappeler, à la température T , le lien entre les pressions partielles à l'équilibre, P° et la constante d'équilibre K°_1 .
- Etablir l'expression de la concentration en dimère $(\text{HCl})_2$ en phase gazeuse en fonction de $[\text{HCl}]$, R , T , P° et K°_1 .

Exercice 3 Taux d'avancement (Pour apprendre à exprimer K° en fonction de τ)

On étudie l'équilibre : $4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à une température T . Le mélange initial est équimolaire en HCl et O_2 . La pression totale est fixée à 1 bar. On mesure un taux d'avancement $\zeta = 0,8$. Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction de ζ et la calculer.

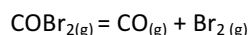
Exercice 4 Evolution d'un système (Pour comparer Q et K° et déterminer une composition à l'équilibre)

Pour la réaction $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$, K° vaut 0,31 à 1500 K et 1,28 à 900 K.

1. Comment évolue un système contenant 1 mol de CO, 1 mol d'eau 1 mol de H_2 et 1 mol de CO_2 sous 1 bar à 1500 K puis à 900 K ?
2. Quel est l'état final du système qui contient initialement 1 mol de CO et 1 mol d'eau à 1500 K sous une pression de 1 bar ?
3. Comment est modifié l'état d'équilibre si, toutes choses égales par ailleurs, on modifie la pression P ?

Exercice 5 Utilisation du quotient de réaction

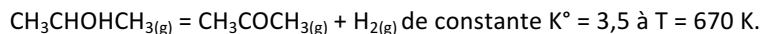
Un récipient de volume $V_0 = 2,00$ L contient initialement 0,500 mol de $\text{COBr}_{2(\text{g})}$, qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



1. Déterminer la composition du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre à 346 K est égale à $K^\circ = 5,46$.
2. Calculer le pourcentage de COBr_2 décomposé à cette température.
3. L'équilibre précédent étant réalisée, on ajoute 2,00 mol de CO de façon isotherme. 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.

Exercice 6 Calcul de pressions partielles

L'une des méthodes de synthèse industrielle de la propanone consiste à réaliser la déshydrogénation en phase gazeuse du propan-2-ol selon la réaction :



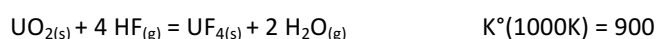
Industriellement, la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur solide à la température T et sous une pression totale $P = 2$ bar.

Calculer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz sachant que l'on part de propan-2-ol pur. Quelle est l'influence du catalyseur sur la position d'équilibre ?

EQUILIBRES HETEROGENES

Exercice 7 Equilibre hétérogène

On étudie l'équilibre hétérogène suivant, à la température de 1000 K :



On mélange, à 1000K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mol de HF et 1 mol de UO_2 .

1. Déterminer la composition finale du système.
2. Quelle est la composition lorsque, dans les mêmes conditions, on mélange 1 mol de HF et 0,1 mol de UO_2 ? Que remarque-t-on dans ce cas ?

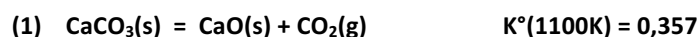
Exercice 8 Dissociation du carbonate de calcium

Données :

La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait ; $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Les solides sont non miscibles.

On considère l'équilibre (1) de dissociation du carbonate de calcium suivant :

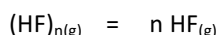


1. Calculer $P_{\text{CO}_2\text{eq}}$, la pression de dioxyde de carbone à l'équilibre à $T = 1100 \text{ K}$.
2. Quelle est l'influence sur cet équilibre d'une augmentation isotherme de pression ?
3. On opère à la température maintenue constante de $T = 1100 \text{ K}$. Dans un réacteur de volume $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vidé d'air, on introduit $n_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_{3(s)}$. Déterminer la composition du système dans son état final. Est-ce un état d'équilibre chimique ?
4. On ajoute alors au système précédent (et toujours à $T = 1100 \text{ K}$) $n_2 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_{3(s)}$. Déterminer la composition du système dans son état final. Est-ce un état d'équilibre chimique ?
5. A l'état d'équilibre précédent on ajoute $n_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de dioxyde de carbone gazeux à $T = 1100\text{K}$. Dans quel sens se fait l'évolution spontanée du système ? Quelle est la composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint ?
6. Comment aurait évolué le système, si, à partir de l'état d'équilibre obtenu question 5., on avait ajouté :
 - a) $n_3 = 0,01 \text{ mol}$ de $\text{CaO}_{(s)}$ à $T = 1100\text{K}$.
 - b) $n'_3 = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{CO}_{2(g)}$ à $T = 1100\text{K}$.

Exercice 9 Utilisation de la densité : polymérisation du fluorure d'hydrogène (d'après Centrale-Supelec)

Le fluorure d'hydrogène existe sous forme d'un polymère $(\text{HF})_n$ qui se dissocie sous l'action d'une élévation de la température en monomère HF.

On mesure la densité d'un mélange réactionnel ne contenant, initialement, que du fluorure d'hydrogène sous forme de polymère. A la pression standard, pour des températures élevées, la densité tend vers une valeur limite égale à 0,69 ; la valeur maximale de la densité est 4,14. À 298 K et à la pression $P = 1$ bar, la densité vaut 1,77. Dans le mélange réactionnel, se produit l'équilibre d'équation :



Le coefficient α désigne le coefficient de dissociation du polymère $(\text{HF})_n$.

1. Exprimer numériquement la densité d du mélange à l'équilibre en fonction du degré de polymérisation n et du coefficient de dissociation α .
2. Calculer la valeur de n (degré de polymérisation).
3. Déterminer la valeur de la constante de l'équilibre K° à 25 °C.
4. En déduire la valeur de la densité du mélange réactionnel à 298 K sous une pression de 5 bar. Un ordre de grandeur de la densité est accepté pour cette question.

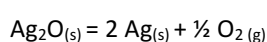
Exercice 10 Densité d'un mélange gazeux

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation : $2 \text{ FeCl}_3 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ à $T_1 = 700$ K sous la pression standard. La densité du mélange gazeux vaut $d = 10,5$ à l'équilibre. Sachant qu'initialement la densité de FeCl_3 vaut $d_0 = 5,6$, calculer la constante d'équilibre à T_1 .

Résolutions de problème

RP1 : Aaah...l'argenterie.....

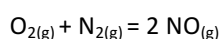
Est-il nécessaire d'astiquer l'argenterie régulièrement ?



$$K^\circ(298\text{K}) = 1,60 \cdot 10^{-2}$$

RP2 : Odorat humain

On considère la réaction entre le diazote et le dioxygène donnant du monoxyde d'azote :



$$K^\circ(298\text{K}) = 4,60 \cdot 10^{-31}$$

Le seuil de l'odorat humain pour le monoxyde d'azote vaut 0,29 ppm. Peut-on sentir le monoxyde d'azote dans la pièce dans laquelle vous vous trouvez actuellement ?