

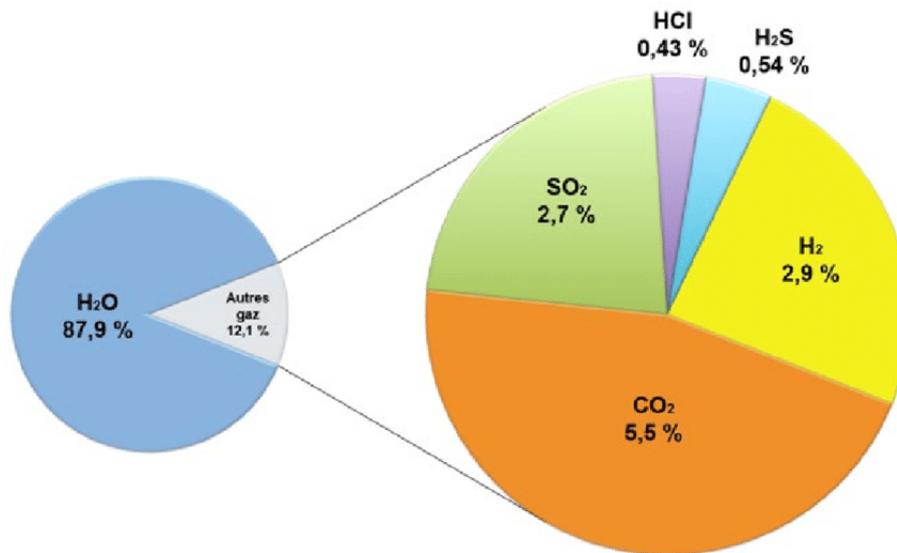
Chapitre TRF 01

Evolution d'un système chimique vers un état final

Enoncés

Entraînement 1

L'eau joue probablement un rôle important dans le déroulement des éruptions volcaniques. La figure suivante¹ montre la composition d'un gaz magmatique, en pourcentages molaires.



Quelle est la pression partielle en chaque constituant si la pression totale vaut 8,25 MPa ?

Entraînement 2

On veut transformer par addition d'eau, 1,000 L d'alcool de grain (mélange eau-éthanol à 89,5 % d'éthanol en quantité de matière) en vodka (mélange eau-éthanol à 31,6 % d'éthanol en masse). Données :

- Masse volumique de l'alcool de grain : $0,805 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ à 20°C
- Masse volumique de l'eau pure : $0,998 \text{ 203 g} \cdot \text{mL}^{-1}$ à 20°C
- Masses molaires moléculaires : éthanol $46,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, eau $18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Detay, Michel. (2015). Introduction à l'hydrovolcanologie. La Houille Blanche. 3. 5-17. 10.1051/lhb/20150027.

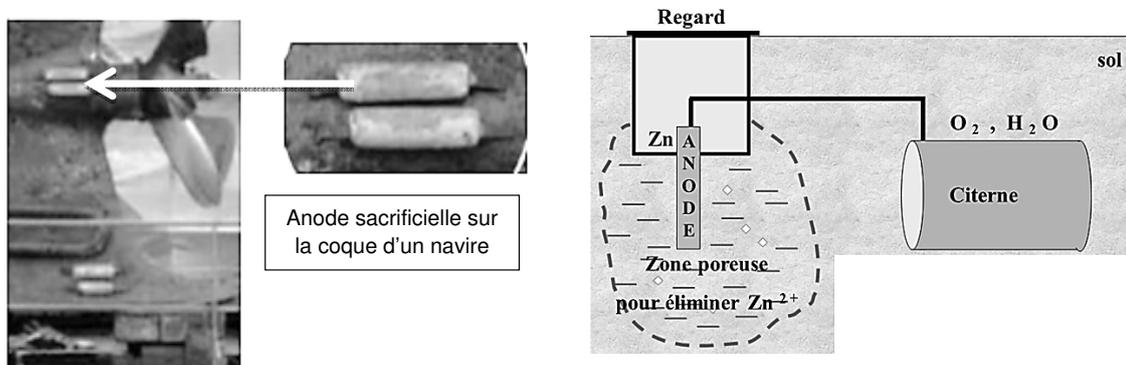
1. Convertir la fraction molaire d'éthanol dans l'alcool de grain en fraction massique.
2. En déduire la composition massique de $V = 1,000$ L d'alcool de grain.
3. Calculer le volume d'eau à ajouter.

Entraînement 3

Issu de e3a-Polytech PC 2015

La corrosion est la dégradation d'un matériau par réaction chimique avec son environnement, par exemple l'oxydation d'un métal par le dioxygène ou l'eau. La lutte contre la corrosion permet de rallonger la durée de vie des objets en acier. On peut relier un morceau de zinc à l'objet en acier à protéger, comme dans le cas d'une plaque de zinc fixée sur la coque des navires ou d'une tige de zinc reliée à une citerne ou à une canalisation enterrée.

Pour comprendre le rôle d'une anode sacrificielle en zinc posée sur la coque d'un bateau, on réalise une série d'expériences au cours desquelles un clou en fer est immergé dans une solution saline concentrée dite aérée, solution qui simule le milieu marin.

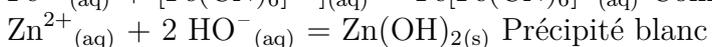


On verse, avec précautions, dans deux boîtes de Pétri, une solution chaude contenant du chlorure de sodium, de l'agar-agar (gélifiant), de l'hexacyanoferrate de potassium $K_3Fe(CN)_6$ et quelques millilitres de phénolphtaléine. La première boîte de Pétri contient un clou en fer préalablement décapé. La deuxième, un clou en fer décapé et entouré en son centre d'un fil de zinc. Après plusieurs heures, la solution étant gélifiée, on observe :

- dans la première boîte de Pétri une coloration bleue sur une partie du clou et une coloration rose sur le reste du clou.
- dans la seconde boîte, un précipité blanc autour de la partie entourée de zinc et une coloration rose sur le reste du clou.

Interpréter étape par étape les observations faites pour les deux boîtes. Ecrire les équations chimiques des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu dans chaque cas.

Données :

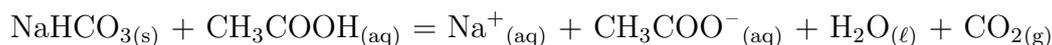


Zone de virage de la phénolphtaléine : $8,0 < pH < 9,8$ (incolore / rose clair / rose foncé)

Couples redox usuels : $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$; $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$; $O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$; $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$

Entraînement 4

En chauffant la solution depuis laquelle CO_2 a dégazé selon l'équation de réaction :



il est possible d'obtenir des cristaux d'acétate de sodium CH_3COONa . Quelle masse est théoriquement obtenue si 100 mL de $\text{CO}_{2(g)}$ a été formé ?

Données : $P = 1,0 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 82,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 5

La réaction de 15,6 g de iodométhane et d'un excès de magnésium donne un volume de 200 mL d'une solution éthérée limpide. Un prélèvement de 2,00 mL de cette solution est mis à régir avec de l'eau. A 25 °C, sous pression $p = 1,00 \text{ bar}$, un volume V de 22 mL de gaz est recueilli.

1. Quel est le produit **A** de la réaction de l'iodométhane sur Mg ? Interpréter sa formation par une équation de réaction.
2. Quel est le gaz recueilli ? Donner l'équation de la réaction.
3. Calculer la quantité de produit **A** obtenu et le rendement de sa formation. Commenter.

Données :

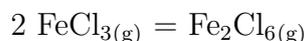
Constante d'état des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C : 12 ; H : 1 ; Mg : 24 ; I : 127

Conversion de température : $T(\text{K}) = 273 + \theta(^{\circ}\text{C})$

Entraînement 6

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 :



La réaction se déroule sous une pression totale constante : $P_{\text{totale}} = 2P^{\circ} = 2 \text{ bar}$.

À la température $T_1 = 750 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^{\circ}(T_1) = 20,8$.

Initialement, le système, maintenu à la température $T_1 = 750 \text{ K}$ contient n_1 moles de FeCl_3 et n_1 moles de Fe_2Cl_6 .

Soit n_{totale} la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

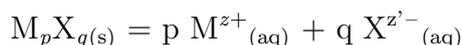
1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de P° .
2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{totale} , de P° et de n_{totale} . Déterminer la valeur $Q_{r,i}$, à l'instant initial.
3. Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontané du système.

Entraînement 7

Certains solides se dissolvent dans l'eau en libérant des ions, comme par exemple le chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ qui conduit à des solutions contenant $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$. Ces solides sont souvent appelés sels, ou précipités. Deux situations sont possibles :

- le sel est totalement soluble, il n'y a pas plus de solide à l'équilibre.
- la solubilité du sel est limitée, à l'équilibre coexistent le solide et les ions en solution.

Ce deuxième cas est caractérisé par l'équilibre suivant :



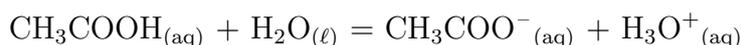
(avec $pz - qz' = 0$) de constante d'équilibre notée K_s .

Chaque ligne du tableau suivant représente une situation expérimentale, décrite par : la nature du solide présent, la constante d'équilibre K_s associée, la concentration de chaque ion en solution. Pour chacune d'entre elles, indiquer si le système est à l'équilibre ou non, et le cas échéant indiquer le sens d'évolution.

	Solide	K_s	Cation	[Cation] (mol·L ⁻¹)	Anion	[Anion] (mol·L ⁻¹)
a)	AgCl	$2,8 \times 10^{-10}$	Ag^+	$1,67 \times 10^{-5}$	Cl^-	$1,67 \times 10^{-5}$
b)	AgCl	$2,8 \times 10^{-10}$	Ag^+	$1,03 \times 10^{-5}$	Cl^-	$3,06 \times 10^{-5}$
c)	AgCl	$2,8 \times 10^{-10}$	Ag^+	$2,8 \times 10^{-9}$	Cl^-	$1,0 \times 10^{-1}$
d)	AgCl	$2,8 \times 10^{-10}$	Ag^+	$1,82 \times 10^{-6}$	Cl^-	$0,33 \times 10^{-5}$
e)	BaIO_3	$1,57 \times 10^{-9}$	Ba^{2+}	$3,96 \times 10^{-5}$	IO_3^-	$3,96 \times 10^{-5}$
f)	BaIO_3	$1,57 \times 10^{-9}$	Ba^{2+}	$7,37 \times 10^{-4}$	IO_3^-	$1,46 \times 10^{-3}$
g)	BaIO_3	$1,57 \times 10^{-9}$	Ba^{2+}	$2,51 \times 10^{-2}$	IO_3^-	$2,50 \times 10^{-4}$

Entraînement 8

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-4,8}$ à température ambiante. Calculer le pH de la solution obtenue, si la concentration initiale C_0 en acide éthanoïque vaut :

1. $C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
3. $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
et qu'il y a initialement $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ en concentration $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. $C_0 = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
5. $C_0 = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
et qu'il y a initialement $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ en concentration $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Entraînement 9

Le carbure de silicium, de formule SiC, a été découvert par Jöns Jacob BERZELIUS en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. Les technologies actuelles permettent de réaliser des instruments constitués uniquement de SiC, que ce soient les miroirs, la structure ou les supports de détecteurs. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite.

Par exemple, le télescope spatial infrarouge HERSCHEL, lancé en 2009 et développé par l'agence spatiale eu-ropéenne (ESA), opérationnel entre 2009 et 2013, emportait un miroir primaire de de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré. Généralement, plusieurs réactions se produisent conjointement, les produits des réactions indésirables étant évacués par un flux gazeux traversant en continu la chambre réactionnelle.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à une température de l'ordre de 1000°C et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes :

- une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux ;
- puis une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide.

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit :



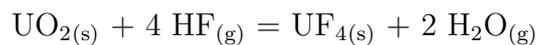
Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra comme valeur de constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T_1 telle que $K^\circ(T_1) = 10$, dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0 \text{ mol}$ de MTS. On définit le taux de décomposition α du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à $p = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

1. Exprimer le quotient réactionnel Q_r de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard P° .
2. Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et α .
3. Ecrire l'équation dont la valeur de α_{eq} à l'équilibre est solution.
4. Quel est l'effet d'une variation isotherme de pression sur la valeur de α_{eq} ?
5. Sachant que la réaction est endothermique, quel est l'effet d'une variation isobare de température sur la valeur de α_{eq} ?

Entraînement 10

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



A cette température, la constante de cet équilibre exothermique vaut $K^\circ = 900$.

UO_2 et UF_4 constituent deux solides totalement non miscibles.

1. (a) Dans un système fermé à température constante, quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre envisagé ? Justifier la réponse.
(b) Dans un système fermé à pression constante, quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre envisagé ? Justifier la réponse.
2. (a) On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mol de HF et 1 mol de UO_2 . Déterminer la composition finale du système.
(b) Quelle est la composition du système lorsque - dans les mêmes conditions - on mélange 1 mol de HF et 0,1 mol de UO_2 ?
3. (a) Déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange de la question 2a une mole d'un constituant inerte gazeux (la température et la pression sont maintenues constantes).
(b) Déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange de la question 2a une mole de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (la température et la pression sont maintenues constantes).

Corrections

Entraînement 1

En supposant que le gaz se comporte comme un gaz parfait, la pression partielle P_i pour chaque gaz s'obtient en multipliant sa fraction molaire en phase gaz x_i par la pression totale P . Ainsi :

$$\begin{aligned}
 P_{\text{H}_2\text{O}} &= x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} P = \frac{87,9}{100} \times 8,25 = 7,25 \text{ MPa} \\
 P_{\text{CO}_2} &= x_{\text{CO}_2}^{\text{gaz}} P = \frac{5,5}{100} \times 8,25 = 0,45 \text{ MPa} \\
 P_{\text{H}_2} &= x_{\text{H}_2}^{\text{gaz}} P = \frac{2,9}{100} \times 8,25 = 0,24 \text{ MPa} \\
 P_{\text{SO}_2} &= x_{\text{SO}_2}^{\text{gaz}} P = \frac{2,7}{100} \times 8,25 = 0,22 \text{ MPa} \\
 P_{\text{H}_2\text{S}} &= x_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{gaz}} P = \frac{0,54}{100} \times 8,25 = 0,04 \text{ MPa} \\
 P_{\text{HCl}} &= x_{\text{HCl}}^{\text{gaz}} P = \frac{0,43}{100} \times 8,25 = 0,04 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$

On vérifie que :

$$\begin{aligned}
 \sum_{\text{gaz } i} P_i &= P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{HCl}} \\
 &= 7,25 + 0,45 + 0,24 + 0,22 + 0,04 + 0,04 \\
 &= 8,24 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$

L'écart de 0,01 MPa provient des arrondis effectués.

Entraînement 2

1. *Trois méthodes pour effectuer cette conversion, à vous de choisir celle avec laquelle vous êtes à l'aise!*

(a) Raisonnement sur une quantité de matière totale $n = 1,000$ mol (la quantité choisie est quelconque, la fraction molaire est une grandeur intensive :-))

- $n_{\text{eth}} = x_{\text{eth}} n = 0,895 \times 1,000 = 0,895$ mol ;
- $n_{\text{eau}} = n - n_{\text{eth}} = 1,000 - 0,895 = 0,105$ mol ;
- $m_{\text{eth}} = n_{\text{eth}} M_{\text{eth}} = 0,895 \times 46,07 = 41,23$ g ;
- $m_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} = 0,105 \times 18,02 = 1,89$ g ;
- $x_{\text{eth}} = \frac{m_{\text{eth}}}{m_{\text{eth}} + m_{\text{eau}}} = \frac{41,23}{41,23 + 1,89} = 0,956$

(b) Méthode par un calcul direct :

$$\begin{aligned}
 w_{\text{eth}} &= \frac{m_{\text{eth}}}{m_{\text{eth}} + m_{\text{eau}}} && \text{(définition)} \\
 &= \frac{n_{\text{eth}} M_{\text{eth}}}{n_{\text{eth}} M_{\text{eth}} + n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}} && (m = nM) \\
 &= \frac{x_{\text{eth}} M_{\text{eth}}}{x_{\text{eth}} M_{\text{eth}} + (1 - x_{\text{eth}}) M_{\text{eau}}} && \text{(division par } n_{\text{tot}}) \\
 &= \frac{0,895 \times 46,07}{0,895 \times 46,07 + (1 - 0,895) \times 18,02} \\
 &= 0,956
 \end{aligned}$$

- (c) Méthode avec astuce de calcul : factoriser le dénominateur par le numérateur dans chaque expression :

$$w_{\text{eth}} = \frac{m_{\text{eth}}}{m_{\text{eth}} + m_{\text{eau}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{eth}}}}$$

$$x_{\text{eth}} = \frac{n_{\text{eth}}}{n_{\text{eth}} + n_{\text{eau}}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eth}}}}$$

puis combiner :

$$w_{\text{eth}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{eth}}}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{n_{\text{eth}} M_{\text{eth}}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{x_{\text{eth}}} - 1\right) \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{eth}}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{0,895} - 1\right) \frac{18,02}{46,07}} = 0,956$$

2. L'échantillon d'alcool de grain pèse $m = \rho \times V = 0,8051,000 = 0,805$ kg. On en déduit qu'il contient :

$$m_{\text{eth}} = w_{\text{eth}} m = 0,956 \times 0,805 = 0,770 \text{ kg}$$

$$m_{\text{eau}} = m - m_{\text{eth}} = 0,805 - 0,770 = 0,035 \text{ kg}$$

3. On souhaite obtenir un mélange de fraction massique en éthanol $w'_{\text{eth}} = 0,316$, avec la masse d'éthanol $m_{\text{eth}} = 0,770$ kg. On en déduit la masse totale m' à obtenir : $m' = \frac{m_{\text{eth}}}{w'_{\text{eth}}} = \frac{0,770}{0,316} = 2,437$ kg. Il faut donc ajouter :

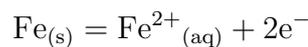
$$m_{\text{eau à ajouter}} = m' - m_{\text{eth}} - m_{\text{eau}} = 2,437 - 0,770 - 0,035 = 1,632 \text{ kg}$$

$$\text{soit } V_{\text{eau à ajouter}} = \frac{m_{\text{eau à ajouter}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{1,632}{0,998\,203} = 1,635 \text{ L}$$

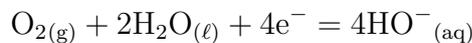
Entraînement 3

Analyse de la première boîte de Pétri :

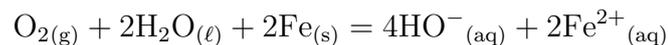
- Coloration bleue : Présence de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-_{(\text{aq})}$ qui met en évidence la présence de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ formé par oxydation du fer selon



- Coloration rose : Présence d'ions HO^- formés par réduction du dioxygène selon

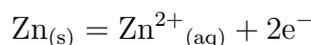


- Réaction d'oxydoréduction globale :

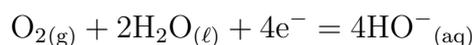


Analyse de la deuxième boîte de Pétri :

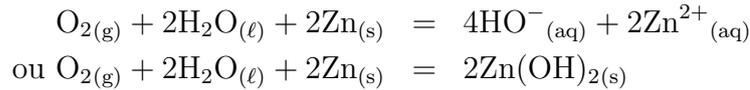
- Précipité blanc : Présence de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ qui met en évidence la présence de $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ formé par oxydation du zinc selon



- Coloration rose : Présence d'ions HO^- formés par réduction du dioxygène selon



- Réaction d'oxydoréduction globale :



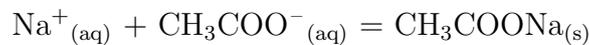
Le zinc a été oxydé à la place du fer, d'où le terme d'anode sacrificielle.

Entraînement 4

Tableau d'avancement :

	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$+$	$\text{AcOH}(\text{aq})$	$=$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{AcO}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Etat ini.	n_1		n_2		0		0		Excès		0
Etat qcq	$n_1 - \xi$		$n_2 - \xi$		ξ		ξ		Excès		ξ

Formation du solide :

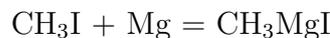


Donc à partir de ξ mol de $\text{Na}^+(\text{aq})$ et ξ mol de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ on obtient ξ mol de $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$
Calcul de la masse théoriquement obtenue :

$$\begin{aligned} m_{\text{CH}_3\text{COONa}} &= n_{\text{CH}_3\text{COONa}} \times M_{\text{CH}_3\text{COONa}} \\ &= \xi \times M_{\text{CH}_3\text{COONa}} && \text{(tableau d'avancement)} \\ &= n_{\text{CO}_2} \times M_{\text{CH}_3\text{COONa}} && \text{(tableau d'avancement)} \\ &= \frac{pV_{\text{CO}_2}}{RT} \times M_{\text{CH}_3\text{COONa}} && \text{(équation d'état des gaz parfaits)} \\ &= \frac{1,0 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} \times 82,0 && \text{(attention aux unités)} \\ &= 0,33 \text{ g} \end{aligned}$$

Entraînement 5

1. Le produit **A** est l'iodure de méthylmagnésium CH_3MgI , formé selon la réaction d'équation :



2. Le gaz recueilli est le méthane CH_4 , formé selon :



3. En supposant cette dernière réaction totale, la quantité de matière de méthane obtenue est égale à la quantité de matière de produit **A** prélevé et ayant réagi, donc :

$$n_{\mathbf{A} \text{ prélevé}} = n_{\text{CH}_4 \text{ formé}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,00 \times 10^5 \times 22 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité de matière totale de produit **A** obtenu lors de la synthèse vaut :

$$n_{\mathbf{A} \text{ total}} = C_{\text{solution}} V_{\text{solution}} = \frac{n_{\mathbf{A} \text{ prélevé}}}{V_{\text{prélevé}}} V_{\text{solution}} = \frac{8,9 \times 10^{-5}}{2,00} \times 200 = 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La quantité de matière maximale qui pouvait être obtenue est égale à la quantité de matière initiale d'iodométhane introduite compte-tenu de la stœchiométrie de la synthèse de **A** et le fait que le magnésium soit en excès. Ainsi :

$$n_{\max} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{I}}}{M_{\text{CH}_3\text{I}}} = \frac{15,6}{1 \times 12 + 3 \times 1 + 1 \times 127} = 0,11 \text{ mol}$$

Le rendement r vaut alors :

$$r = \frac{n_{\mathbf{A} \text{ total}}}{n_{\max}} = \frac{8,9 \times 10^{-2}}{0,11} = 81 \%$$

Ce rendement est acceptable compte-tenu des difficultés opératoires liées à la synthèse organomagnésienne (milieu anhydre, atmosphère inerte).

Entraînement 6

1. Expression littérale de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = (a_{\text{FeCl}_3(\text{g}),\text{éq}})^{-2} (a_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g}),\text{éq}})^1 = \left(\frac{P_{\text{FeCl}_3,\text{éq}}}{P^\circ} \right)^{-2} \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6,\text{éq}}}{P^\circ} = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6,\text{éq}} \times P^\circ}{(P_{\text{FeCl}_3,\text{éq}})^2}$$

2. Quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times P^\circ}{(P_{\text{FeCl}_3})^2} = \frac{\frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{totale}}} P_{\text{totale}} \times P^\circ}{\left(\frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{totale}}} P_{\text{totale}} \right)^2} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \times n_{\text{totale}}}{(n_{\text{FeCl}_3})^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{totale}}}$$

Application numérique à l'instant initial :

$$Q_{r,i} = \frac{n_1 \times 2n_1}{(n_1)^2} \frac{P^\circ}{2P^\circ} = 1$$

3. Initialement $Q_{r,i} < K^\circ$ donc le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et évolue dans le sens direct, ce qui permet à Q_r d'augmenter jusqu'à atteindre K° .

Entraînement 7

On calcule pour chaque situation expérimentale le quotient réactionnel.

Pour AgCl , $Q_r = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}{(C^\circ)^2}$.

Pour $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $Q_r = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2}{(C^\circ)^3}$. (*attention à l'oubli classique des puissances*)

Le tableau suivant indique pour chaque cas la valeur du quotient réactionnel et le sens d'évolution (direct = formation d'ions, inverse = formation de solide).

a)	$2,8 \times 10^{-10}$	Equilibre	e)	$6,2 \times 10^{-14}$	Direct
b)	$3,2 \times 10^{-10}$	Inverse	f)	$1,57 \times 10^{-9}$	Equilibre
c)	$2,8 \times 10^{-10}$	Equilibre	g)	$1,57 \times 10^{-9}$	Equilibre
d)	$6,0 \times 10^{-12}$	Direct			

Entraînement 8

Tableau d'avancement pour l'équilibre étudié (on note AcOH pour CH₃COOH et AcO⁻ pour CH₃COO⁻, V le volume de solution et C₁ la concentration initiale éventuelle en H₃O⁺) :

	AcOH _(aq)	+	H ₂ O _(ℓ)	=	AcO ⁻ _(aq)	+	H ₃ O ⁺ _(aq)
Etat initial	n _{AcOH} = C ₀ × V		Excès		0		n _{H₃O⁺} = C ₁ × V
Etat quelconque	C ₀ V - ξ		Excès		ξ		C ₁ V + ξ

Quotient réactionnel :

$$\begin{aligned}
 Q_r &= (a_{\text{AcOH}_{(aq)}})^{-1} (a_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}})^{-1} (a_{\text{AcO}^-_{(aq)}})^1 (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^1 && \text{(définition)} \\
 &= \left(\frac{[\text{AcOH}]}{C^\circ}\right)^{-1} 1^{-1} \left(\frac{[\text{AcO}^-]}{C^\circ}\right)^1 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)^1 && \text{(expression des activités)} \\
 &= \left(\frac{C_0V - \xi}{VC^\circ}\right)^{-1} \left(\frac{\xi}{VC^\circ}\right)^1 \left(\frac{C_1V + \xi}{VC^\circ}\right)^1 && \text{(tableau d'avancement)} \\
 &= \left(\frac{C_0 - \xi_V}{C^\circ}\right)^{-1} \left(\frac{\xi_V}{C^\circ}\right)^1 \left(\frac{C_1 + \xi_V}{C^\circ}\right)^1 && \left(\text{en posant } \xi_V = \frac{\xi}{V}\right) \\
 &= \frac{(C_1 + \xi_V) \times \xi_V}{(C_0 - \xi_V)C^\circ}
 \end{aligned}$$

Remarque : Attention à ne pas confondre C₀ et C[°] !

Condition d'équilibre / Relation de Guldberg et Waage :

$$\frac{(C_1 + \xi_{V,\text{eq}}) \times \xi_{V,\text{eq}}}{(C_0 - \xi_{V,\text{eq}})C^\circ} = K^\circ$$

Expression du pH :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{C_1 + \xi_{V,\text{eq}}}{C^\circ}\right)$$

Valeurs obtenues :

1. $\xi_{V,\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH = 2,4

Remarque : l'utilisation de $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ pour AcOH est discutable ici car il n'est pas vraiment dilué.

2. $\xi_{V,\text{eq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH = 3,9

3. $\xi_{V,\text{eq}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH = 3,9

L'impact de la concentration initiale en H₃O⁺, typique de la formation par autoprotolyse de l'eau, est négligeable.

4. $\xi_{V,\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH = 9,0

Résultat étonnant : ajouter un acide rendrait le milieu basique !

5. $\xi_{V,\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pH = 7,0

Il est indispensable de tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau lorsque la concentration en acide ajouté est très faible. L'ajout de l'acide ne modifie alors pas le pH de la solution, qui reste neutre.

Entraînement 9

1. Quotient réactionnel :

$$\begin{aligned}
 Q_r &= \left(a_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})} \right)^{-1} \left(a_{\text{SiC}(\text{s})} \right)^1 \left(a_{\text{HCl}(\text{g})} \right)^3 \quad (\text{définition}) \\
 &= \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}}{P^\circ} \right)^{-1} 1^1 \left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^\circ} \right)^3 \quad (\text{expression des activités}) \\
 &= \frac{(P_{\text{HCl}})^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} \times (P^\circ)^2}
 \end{aligned}$$

 2. Tableau d'avancement ($\alpha = \frac{\xi}{n}$ d'après la définition de l'énoncé) :

	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})$	$=$	$\text{SiC}(\text{s})$	$+$	$3 \text{HCl}(\text{g})$	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Etat initial	n		0		0	n
Etat quelconque	$n - \xi$ $= n(1 - \alpha)$		ξ $= n\alpha$		3ξ $= 3n\alpha$	$n + 2\xi$ $= n(1 + 2\alpha)$
Etat d'équilibre	$n - \xi_{\text{éq}}$ $= n(1 - \alpha_{\text{éq}})$		$\xi_{\text{éq}}$ $= n\alpha_{\text{éq}}$		$3 \xi_{\text{éq}}$ $= 3n\alpha_{\text{éq}}$	$n + 2\xi_{\text{éq}}$ $= n(1 + 2\alpha_{\text{éq}})$

 3. Condition d'équilibre / Relation de Guldberg et Waage : $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$ soit

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{(P_{\text{HCl},\text{éq}})^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3,\text{éq}} \times (P^\circ)^2} = \frac{(n_{\text{HCl},\text{éq}})^3}{n_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3,\text{éq}} (n_{\text{tot},\text{éq}}^{\text{gaz}})^2} \frac{P^2}{(P^\circ)^2} = \frac{(3\alpha_{\text{éq}})^3}{(1 - \alpha_{\text{éq}})(1 + 2\alpha_{\text{éq}})^2} \frac{P^2}{(P^\circ)^2} = K^\circ$$

- En partant d'un équilibre, augmenter la pression P augmente le quotient réactionnel Q_r , qui devient supérieur à la constante d'équilibre K° , ce qui provoque une évolution dans le sens indirect, diminuant ainsi $\alpha_{\text{éq}}$. Il est donc préférable de travailler à basse pression.
- La réaction étant endothermique, sa constante d'équilibre augmente quand la température augmente. En partant d'un état d'équilibre, si la température augmente le quotient réactionnel, inchangé, devient inférieur à la constante d'équilibre K , ce qui provoque une évolution dans le sens direct et une augmentation de $\alpha_{\text{éq}}$. Il est donc préférable de travailler à haute température.

Entraînement 10
Réponses sans rédaction pour auto-vérification

$$Q_r = \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^2 (n_{\text{tot}}^{\text{gaz}})^2 (P^\circ)^2}{(n_{\text{HF}})^2 P^2}$$

- (a) Augmentation de pression favorable aux produits.
(b) Augmentation de température défavorable aux produits.
- Composition finale :

Espèce	$\text{UO}_2(\text{s})$	$\text{HF}(\text{g})$	$\text{UF}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	(ξ)
Quantité de matière (a)	0,77 mol	0,09 mol	0,23 mol	0,45 mol	0,23 mol
Quantité de matière (b)	0 mol	0,60 mol	0,10 mol	0,20 mol	0,10 mol

(b) correspond à une rupture d'équilibre.

- (a) Ajout d'un constituant inerte gazeux défavorable aux produits.
(b) Ajout d'eau sous forme de gaz défavorable aux produits.