

Chimie des Solutions aqueuses

Déscription d'un Système Siège d'une Transformation chimique

Réactions acide - Base

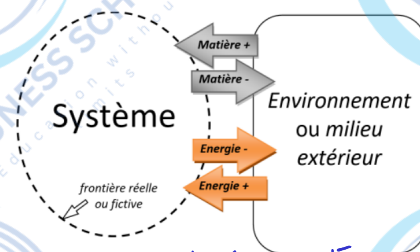
Réactions de complexation

Réactions de dissolution ou de précipitation

Réactions d'oxydo-réduction

Déscription d'un système siège d'une Transformation Chimique (Résumé)

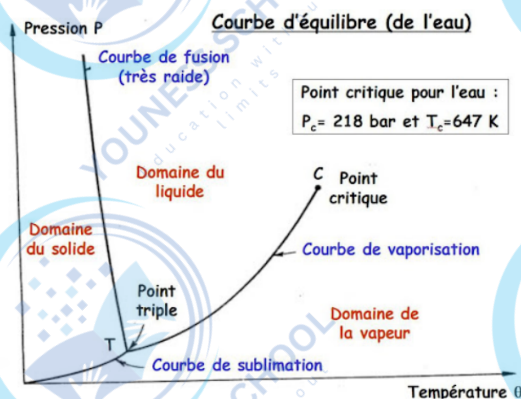
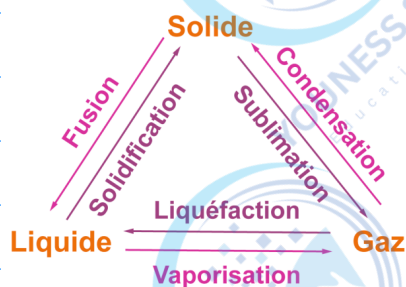
- **Les états de la matière :**
 - solide, liquide, gazeux
- **Espèce chimique :** est un corps simple ou composé que l'on désigne par sa formule chimique (l'état de la matière n'est pas précisé)
- **Espèce physico-chimique :** est une espèce chimique dont l'état de la matière est précisé, ex : AgCl(s) , $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{H}_2\text{(g)}$
- **Nature de système :**
 - isolé : ni matière ni énergie
 - fermé : énergie
 - ouvert : énergie et matière.



- **Variable d'état :** des variables macroscopiques permettant de décrire le système, la relation entre des variables d'état : équation d'état
- **variables intensives :** indépendantes de la quantité de matière : P, T
- **variables extensives :** proportionnelles à la quantité de matière : m, V

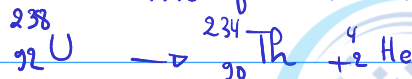
Transformation de la matière :

- **physique :** changement d'état physique sans modification de la structure $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$



- **chimique :** Disparition des réactifs et apparition des produits :
$$\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NH}_3\text{(g)}$$

• **Transformation nucléaire** : modification des noyaux de l'atome :



phase : une région dans laquelle les paramètres intensifs varient de façon continue et sans discontinuité

- Tous les gaz étant miscibles : une seule phase
- chaque solide est une phase
- les liquides, ça dépend de leur miscibilité

- Composition d'un système :

- fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_T}$
- fraction massique : $w_i = \frac{m_i}{m_T}$
- pression partielle : $P_i = x_i P_T$
- Concentration molaire : $C_i = [A_i] = \frac{n_i}{V}$
- Concentration massique : $C_m = \frac{m_i}{V}$

Transformation chimique :



$$0 = cC + dD - aA - bB$$

$$0 = \sum \nu_i A_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{positif : produit} \\ \text{négatif : réactif} \end{array} \right.$$

ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique

$$\xi(t) = \frac{n(t) - n_0}{\nu_i}$$

Quotient réactionnel :

$$Q_r = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$



Gaz parfait pur $a_i = P_i / P^\circ$

Gaz parfait en mélange idéal $a_i = P_i / P^\circ$ $\frac{P_i}{P^\circ} = \frac{P_i}{P^\circ} \frac{P_j}{P_j}$

Solide, liquide pur ou solvant $a_i = 1$

Solide, liquide en mélange idéal $a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$

Solute d'une solution aqueuse très diluée : $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$

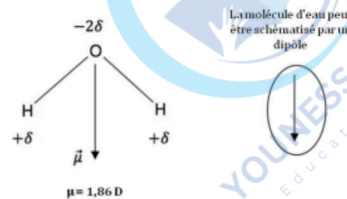
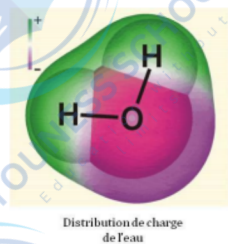
Constante d'équilibre K° $Q_r(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ$



Réaction quantitative = quasi-Totale $\Rightarrow$ $\frac{n_{\text{restant}}}{n_0} < 0,01$ ou $K \gg 10^4$
(réaction limitée) : $K' < 1$

Optimisation d'un procédé chimique :
→ Température
→ Pression
→ Composition du Système

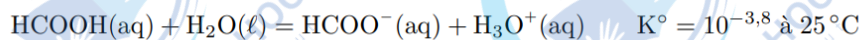
La Molécule d'eau : H_2O est une molécule courbée $\widehat{HOH} = 105^\circ$
 $d_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$



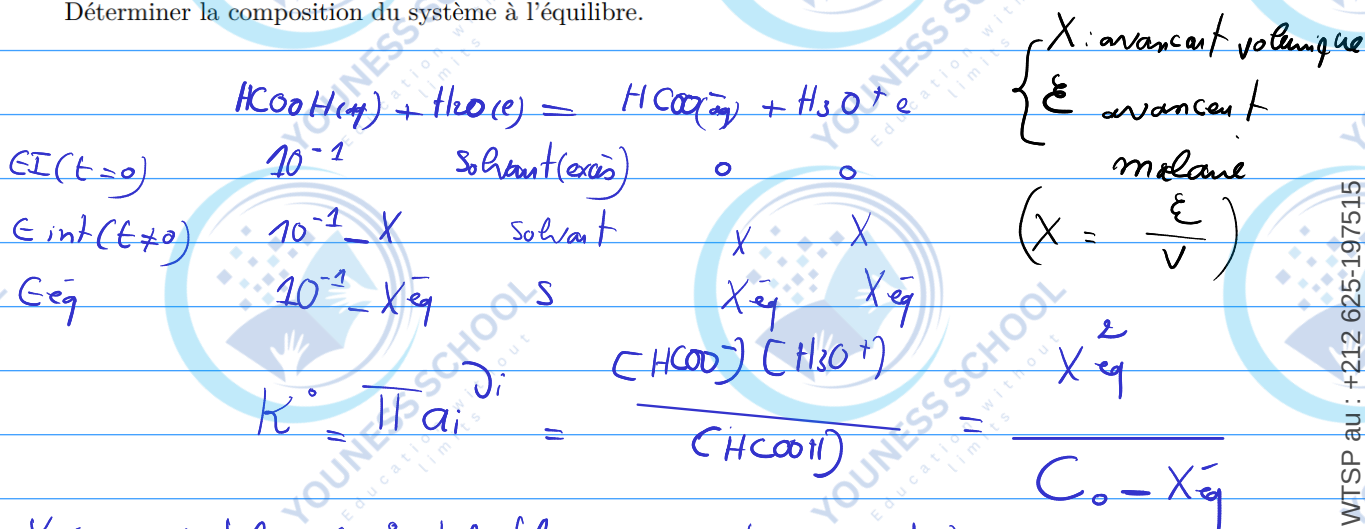
TD 1 : Description d'un système fermé siège d'une réaction chimique :

exercice 1 : Composition d'une solution d'acide méthanoïque :

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution est siège de la réaction d'équation :



Déterminer la composition du système à l'équilibre.



X_{eq} très faible (K° est faible = réaction limitée)
 $C_0 - X_{\text{eq}} \approx C_0$
 $K^\circ = \frac{X_{\text{eq}}^2}{C_0} \Rightarrow X_{\text{eq}} = \sqrt{K^\circ C_0}$

AN : $X_{\text{eq}} = 3,98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ C_0

$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

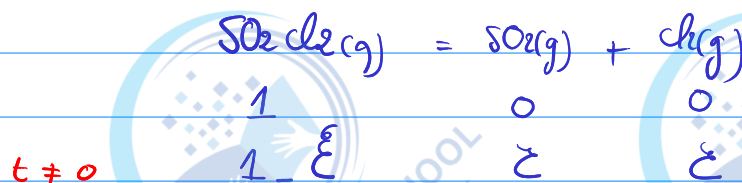
$[\text{HCOOH}] = C_0 - X_{\text{eq}} = 9,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

rg : la concentration de l'acide n'a pas varié $\Rightarrow$ acide faible.

exercice 2 : équilibre de dissociation du chlorure de Sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle est une molécule qui permet de chlorer des composés organiques. On considère la réaction de dissociation du chlorure de sulfuryle dont l'équation est : $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. La constante vaut $K^\circ = 2,0$ à $T = 102^\circ\text{C}$.

Dans une enceinte initialement vide, à 102°C , sous une pression constante $p = 1,00 \text{ bar}$, on introduit $1,0 \text{ mol}$ de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . Déterminer la composition du système à l'équilibre.



$$K = \frac{P_{\text{Cl}_2} \times P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \times P^\circ}$$

$$K = \frac{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \times P^\circ}{n_{\text{Cl}_2} \times P \times n_{\text{SO}_2} \times P} \times \frac{P}{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \times P \times P^\circ}$$

NT: la quantité de matière gazeuse

$$n_T = n(\text{Cl}_2) + n(\text{SO}_2) + n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$$

$$n_T = \varepsilon + \varepsilon + 1 - \varepsilon$$

$$n_T = 1 + \varepsilon$$

$$(P_i = x_i P_{\text{TOT}} = \frac{n_i}{n_T} \times P_{\text{TOT}})$$

$$P = P_{\text{TOT}}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$K^0 = \frac{\frac{\xi^2}{m^2}}{P^0}$$

$$K^0 = \frac{\frac{1-\xi}{KT} \xi^2}{(1-\xi) m P^0}$$

$$K^0 = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} = \frac{\xi^2}{1-\xi^2}$$

$$K - K\xi^2 = \xi^2$$

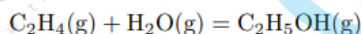
$$K = \xi^2(1+K)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{1+K}}$$

AN : $\xi = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.82 \text{ mds.}$

Problème 1 :

L'éthanol fut d'abord un produit fabriqué par fermentation de divers composés d'origine agricole tels que les jus sucrés (mélasses résiduelles des sucreries) ou les résidus bisulfiteux de pâtes à papier. C'est seulement après la seconde guerre mondiale que l'éthanol de synthèse supplanta l'alcool de fermentation. Le procédé actuel, démarré par Shell en 1948, consiste à hydrater l'éthène en phase gazeuse. L'équation de la réaction s'écrit :



La constante d'équilibre de la réaction varie avec la température T selon la relation :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{5655}{T} - 15,5$$

avec T en K.

Sauf contre-indication explicite, la pression est supposée constante et égale à la pression standard de référence $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

Dans un réacteur indéformable on introduit 1,00 mole d'éthène et 1,00 mole d'eau à $T = 400 \text{ K}$.

1. Calculer la composition du système à l'équilibre et en déduire le taux d'avancement final τ de la réaction.
2. Donner la fraction molaire de chacun des constituants dans le mélange gazeux à l'état final.
3. Calculer la nouvelle valeur du taux d'avancement final lorsque la pression de travail est fixée à $P = 10 \text{ bars}$ en partant du même mélange initial à $T = 400 \text{ K}$.

On introduit maintenant 1,00 mole d'eau, 1,00 mole d'éthène et 1,00 mole d'éthanol gazeux dans le réacteur à $T = 400 \text{ K}$ à l'état initial.

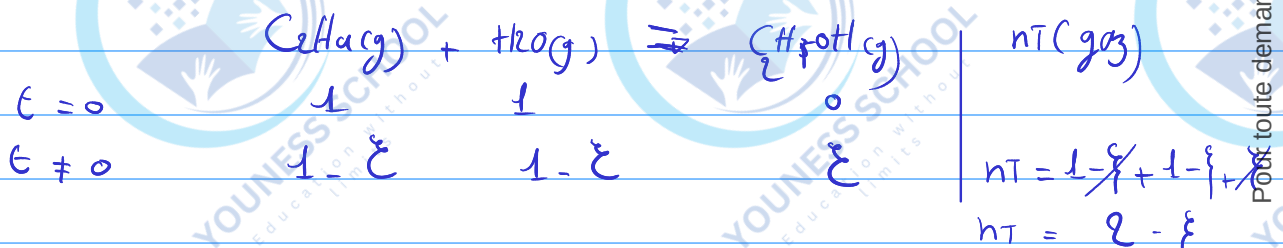
4. Dans quel sens le système évolue-t-il ?
5. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

La température est maintenant fixée à $T = 550 \text{ K}$ et le mélange initial est stœchiométrique.

6. Déterminer le taux d'avancement final dans ces conditions.
7. L'industriel travaille à 300°C et sous une pression de 70 bars. Commenter brièvement ce choix au regard des études précédentes.

$$300^\circ\text{C} = 573 \text{ K}$$

① - $K^\circ(T=400\text{K}) = \exp\left(\frac{5655}{400} - 15,5\right)$
 AN $K^\circ = 0,26 < 1$ (réaction limitée)



$$K^\circ = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot P^\circ}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{\frac{\xi}{n_T} \times P^\circ \times P}{\frac{(1-\xi)^2}{n_T^2} \times P^2} = \frac{\xi \cdot (2-\xi)}{(1-\xi)^2}$$

AN $\begin{cases} \xi_1 = 0,107 \text{ mols} \\ \xi_2 = 1,9 \text{ mols} \end{cases}$

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,107 = 0,893 \text{ mols}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \xi_1 = 0,107 \text{ mol}$$

la réaction Totale

$$\xi_f = \xi_{\max} \quad \zeta_f = 1$$

la réaction n'est pas Totale

$$\xi_f < \xi_{\max} \quad \zeta_f < 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \\ \zeta_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Taux d'avancement d'une réaction} \\ \text{le réactif limitant.} \end{array}$$

$$\zeta_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} = \frac{0,107}{1} \times 100 = 10,7\%$$

$$(2) \quad n_T = 2 - \xi_q = 2 - 0,107 = 1,89$$

$$x_{(C_2H_4)} = x_{(H_2O)} = \frac{1 - \xi}{2 - \xi} = 0,47$$

$$x_{(C_2H_5OH)} = \frac{0,107}{1,89} = 0,056 \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,47 + 0,47 + 0,056 \approx 1 \\ 1 - 2 \times 0,47 = 0,06 \end{array} \right. \quad \left| \sum x_i = 1 \right|$$

(3) K° est une constante thermodynamique $K^\circ = f(T)$
si on change la pression la K° reste fixe

$$K^\circ = 0,26$$

$$K^\circ = \frac{\xi_q (2 - \xi_q)}{(1 - \xi_q)^2} P^\circ$$

la résolution conduit à 2 valeurs

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_q = 1,53 \text{ moles} \\ \xi_q = 0,47 \text{ moles} \end{array} \right.$$

la seule valeur qui a une réalité physique $\xi_f = \xi_q = 0,47$

$$\delta f = \frac{f_f}{f_{max}} = \frac{f_{eq}}{f_{max}} \times 100 = 47\%$$

$$\begin{array}{|l} P = 1 \text{ bar} \\ \delta f = 107\% \end{array}$$

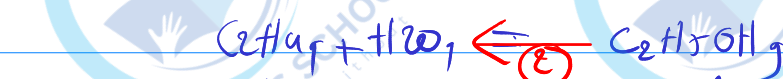
↪

$$\begin{array}{|l} P = 10 \text{ bar} \\ \delta f = 47\% \end{array}$$

augmentation de pression

④

$$Q_{ri} =$$



$$\begin{array}{l} E_I(t=0) \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ E(t \neq 0) \quad 1-\varepsilon \quad 1-\varepsilon < 0 \quad 1+\varepsilon < 0 \end{array}$$

$$n_T = 3 \text{ moles}$$

$$n = 1 + \varepsilon + 1 - \varepsilon + 1 - \varepsilon$$

$$n_{TOT} = P = 1 \text{ bar}$$

$$Q_{ri} = \frac{1 \times \frac{1}{3} \cdot 1}{\left(\frac{1}{3}\right)^2 \times 1} = 3$$

$$K^0 = 0,26 \left(\frac{1}{3}\right)^2 \times 1$$

$$Q_{ri} > K^0$$

Donc le système évolue dans le sens indirect.

réaction

sens direct
 $\varepsilon > 0$

sens indirect
 $\varepsilon < 0$



$$n_A = n_0 + \nu_A \varepsilon < n_0$$



$$\begin{array}{l} n_i = n_0 + \nu_i \varepsilon \\ n_A = n_0 + \nu_A \varepsilon > n_0 \end{array}$$

$$K_{eq} = \frac{(1 + \xi_{eq})(3 - \xi_{eq})}{(1 - \xi_{eq})^2}$$

$$\xi_{eq} = -0,785 \text{ moles}$$

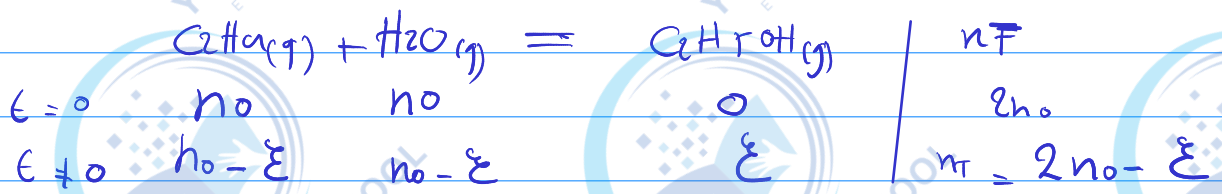
$$n_f(C_2H_4) = n_f(H_2O) = 1 + 0,785 = 1,785 \text{ moles}$$

$$n_f(C_2H_5OH) = 1 - 0,785 = 0,215 \text{ moles}$$

6/

en Calaque $K(T = 370K)$

$$K = 5,42 \times 10^{-3}$$



$$(P = P^\circ)$$

$$\xi_{eq}$$

$$\xi_{eq}$$

$$(\xi_{eq} - (2n_0 - \xi_{eq}))$$

$$K = \frac{(\xi_{eq})}{\frac{(n_0 - \xi_{eq})^2}{n_T}} = \frac{\xi_{eq} n_T}{(n_0 - \xi_{eq})^2} = \frac{(\xi_{eq} - (2n_0 - \xi_{eq}))}{(n_0 - \xi_{eq})^2}$$



exprimer K en fonction de $z = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} = \frac{\xi_{eq}}{n_0}$

$$K^\circ = \frac{z(2-z)}{(1-z)^2}$$

$$z_f = 2,7 \times 10^{-3} = 0,27\%$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 400K \\ Z_{1f} = 10,7\% \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} T = 570K \\ Z_{2f} = 0,27\% \end{array} \right. \quad \text{STATK}$$

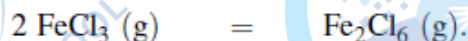
augmentation de Température

une augmentation de la Température entraîne une diminution du rendement de la réaction

⑦ pression élevée est cohérent avec l'état de la question 3, mais pour le choix de la Température est en contradiction car cela est lié à la cinétique

Problème 2 : D'après Centrale-Supélec

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 , de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée.



La réaction se déroule sous une pression constante $p_{\text{tot}} = 2p^\circ = 2,00$ bar.

À la température $T_1 = 750$ K, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 20,8$. Le système est maintenu à la température $T_1 = 750$ K. Initialement, le système contient n_1 mol de FeCl_3 et n_1 mol de Fe_2Cl_6 . Soit n_{tot} 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 $p^\circ = 1$ bar.
2. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} , de p° et de n_{tot} . Déterminer la valeur initiale Q_0 du quotient de réaction.
3. Le système est-il initialement à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution du système.

On considère désormais une enceinte indéformable, thermostatée à $T_1 = 750$ K, initialement vide. On y introduit une quantité n de chlorure de fer(III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $p = 2p^\circ = 2$ bar. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

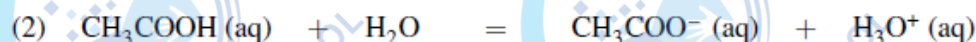
4. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport ξ/n .

Problème 3: (D'après CCP)

On s'intéresse dans un premier temps à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange d'acide éthanóique CH_3COOH (concentration après mélange $c_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'ions fluorure F^- (concentration après mélange $c_2 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La réaction (1) susceptible de se produire s'écrit :



On donne les constantes d'équilibre K_2° et K_3° relatives aux équilibres (2) et (3) suivants à 298 K :



$$K_2^\circ = 10^{-4,8} \text{ et } K_3^\circ = 10^{-3,2}.$$

1. Calculer la constante d'équilibre à 298 K notée K_1° relative à l'équilibre (1) étudié (réaction entre l'acide éthanóique et les ions fluorure).

2. Déterminer l'état d'équilibre (état final) de la solution issue du mélange de l'acide éthanóique CH_3COOH et des ions fluorure F^- .

On étudie dans la suite de l'exercice quelques constituants du béton. L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ confère au béton ses propriétés basiques. Il se dissout en solution aqueuse selon la réaction (4) :



de constante d'équilibre $K_4^\circ = 10^{-5,2}$ à 298 K.

3. On introduit en solution aqueuse un net excès d'hydroxyde de calcium (la phase solide est présente en fin d'évolution). Calculer les concentrations de chacun des ions présents à l'équilibre. Dans certains cas, la pollution urbaine liée à l'humidité entraîne la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau à l'intérieur du béton (sous forme H_2CO_3), provoquant la carbonatation du béton (formation de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ par réaction de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ avec la forme H_2CO_3).

4. Écrire la réaction (5) mise en jeu dans la carbonatation du béton et calculer sa constante d'équilibre K_5° à 298 K. On donne à 298 K les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



$K_6^\circ = 10^{-8,4}$, $K_7^\circ = 10^{-6,4}$, $K_8^\circ = 10^{-10,3}$, $K_9^\circ = 10^{-14}$. En présence de H_2CO_3 , le carbonate de calcium évolue par formation d'ions Ca^{2+} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . Cette évolution n'est pas étudiée ici.