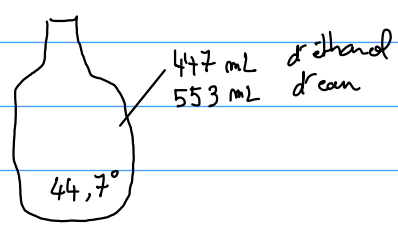


TD CH4
La transformation chimique.

CH1 - Composition de Vodka



1/ Composition massique :

$$\begin{cases} m_{eau} = \rho_{eau} \times V_{eau} \\ m_{ethanol} = \rho_{ethanol} \times V_{ethanol} = dr \rho_{eau} \times V_{ethanol} \end{cases}$$

A.N. $m_{eau} = 553g$
 $m_{ethanol} = 353g$

Fraction massique : $x_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{ethanol}}$
 $x_{ethanol} = \frac{m_{ethanol}}{m_{eau} + m_{ethanol}}$

A.N. $w_{eau} = 61\%$
 $w_{ethanol} = 39\%$

2/ Rose blanc
 $\begin{cases} \sigma_1 = 2 \text{ cl de liqueur de café} \\ \sigma_2 = 4 \text{ cl de vodka} \\ \sigma_3 = 4 \text{ cl de lait} \end{cases}$

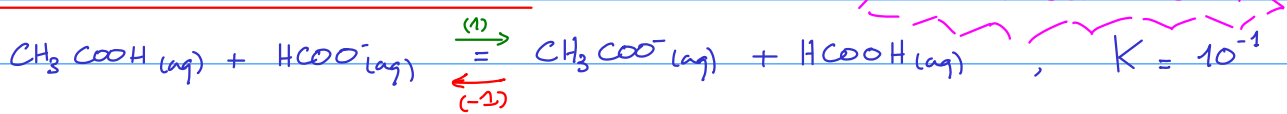
Concentration massique en éthanol :

$$c_{eth} = \frac{m_{eth}}{V}$$
 avec $m_{eth} = m_2 + m_1$ et $V = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 10 \text{ cl.}$
Annotations:
 - m_1 : apporté par la vodka.
 - m_2 : apporté par la liqueur de café.
 - V : volume total du cocktail.

$m_1 = \rho_{eth} \times \sigma_1 \times \alpha$ où $\alpha = 20\%$ et $m_2 = \rho_{eth} \times \sigma_2 \times \gamma$ où $\gamma = 44,7\%$
 D où
$$c_{eth} = \frac{\rho_{eth} (\sigma_1 \alpha + \sigma_2 \gamma)}{V}$$

 A.N. : $c_{eth} = 0,79 \times 10^3 \times \frac{(0,2 \times 2 + 0,447 \times 0,4)}{10}$
 $c_{eth} \approx 17,3 \text{ g.L}^{-1}$

CH2 - Prédiction du sens d'une réaction



Pour prédire le sens d'évolution du système, il faut comparer le quotient réactionnel Q_0 dans l'état initial à K .

$$Q_0 = \frac{[CH_3COO^-]_0 [HCOOH]_0}{[CH_3COOH]_0 [HCOO^-]_0}$$

1/ $Q_0 = \frac{0,1 \times 0}{0,1 \times 0,1} = 0$. $Q_0 < K$ donc la réaction se déroule dans le sens direct.

2/ $Q_0 = \frac{0,2 \times 0,2}{0,1 \times 0,1} = 4$. $Q_0 > K$ donc la réaction se déroule dans le sens indirect.

3/ $Q_0 = \frac{0,01 \times 0,01}{0,1 \times n_0} = \frac{10^{-3}}{n_0}$

* $Q_0 < K \Leftrightarrow \frac{10^{-3}}{n_0} < 10^{-1} \Leftrightarrow n_0 > \frac{10^{-3}}{10^{-1}} \Leftrightarrow n_0 > 10^{-2}$

Si $n_0 > 10^{-2}$, la réaction se déroule dans le sens direct.

* $Q_0 > K \Leftrightarrow n_0 < 10^{-2}$

Si $n_0 < 10^{-2}$, la réaction se déroule dans le sens indirect.

* $Q_0 = K \Leftrightarrow n_0 = 10^{-2}$

Si $n_0 = 10^{-2}$, le système est à l'équilibre et n'évolue plus.

A consommer avec modération !

CH3 - Décomposition du pentachlorure de phosphore

$$\Sigma$$

$$m_0 = 0,5 \text{ mol}$$

$$V_0 = 2,05 \text{ L}$$

$$T_0 = 455 \text{ K} = \text{cste}$$

$$\text{PCl}_5(\text{g})$$



$$\alpha = \frac{m_{\text{PCl}_5, \text{ consommée}}}{m_{\text{PCl}_5, \text{ initiale}}}$$

$$G_{\text{gaz}} = G \cdot P$$

1/ Pression initiale :

$$P_i = \frac{m_0 R T_0}{V_0}$$

A.N. : $P_i = \frac{0,5 \times 8,314 \times 455}{2,05 \times 10^{-3}} = 9,23 \times 10^5 \text{ Pa} = 9,23 \text{ bar.}$

2/ Pressions partielles ?

$$P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} = \frac{m_{\text{PCl}_5, \text{eq}} R T_0}{V_0}$$

$$P_{\text{PCl}_3, \text{eq}} = \frac{m_{\text{PCl}_3, \text{eq}} R T_0}{V_0}$$

$$P_{\text{Cl}_2, \text{eq}} = \frac{m_{\text{Cl}_2, \text{eq}} R T_0}{V_0}$$

Il faut déterminer les quantités de matière à l'équilibre de $\text{PCl}_5(\text{g})$, de $\text{PCl}_3(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	=	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$t=0$	m_0		0		0
t	$m_0 - \xi$		ξ		ξ
t_{eq}	$m_0 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}
	\uparrow $n_{\text{PCl}_5, \text{eq}}$		\uparrow $n_{\text{PCl}_3, \text{eq}}$		\uparrow $n_{\text{Cl}_2, \text{eq}}$

D'où :

$$P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} = \frac{(m_0 - \xi_{\text{eq}}) R T_0}{V_0} \quad \text{avec} \quad \frac{R T_0}{V_0} = \frac{P_i}{m_0}$$

$$\Rightarrow P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} = \left(1 - \frac{\xi_{\text{eq}}}{m_0}\right) P_i$$

De même : $P_{\text{PCl}_3, \text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{m_0} \times P_i$, $P_{\text{Cl}_2, \text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{m_0} \times P_i$

3/ Déterminons ξ_{eq} . $K = 8$: la réaction est limitée donc on applique la loi d'action de masse.

A l'équilibre : $Q_{\text{eq}} = K \Leftrightarrow \frac{P_{\text{PCl}_3, \text{eq}} P_{\text{Cl}_2, \text{eq}}}{P_{\text{PCl}_5, \text{eq}} \times P^\circ} = K$ (où $P^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$)

$$\Leftrightarrow \frac{\xi_{\text{eq}}^2 / m_0^2 P_i}{(1 - \xi_{\text{eq}} / m_0) P^\circ} = K \Leftrightarrow \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{m_0(m_0 - \xi_{\text{eq}})} \times \frac{P_i}{P^\circ} = K \Leftrightarrow \xi_{\text{eq}}^2 - K \frac{P^\circ}{P_i} m_0(m_0 - \xi_{\text{eq}}) = 0$$

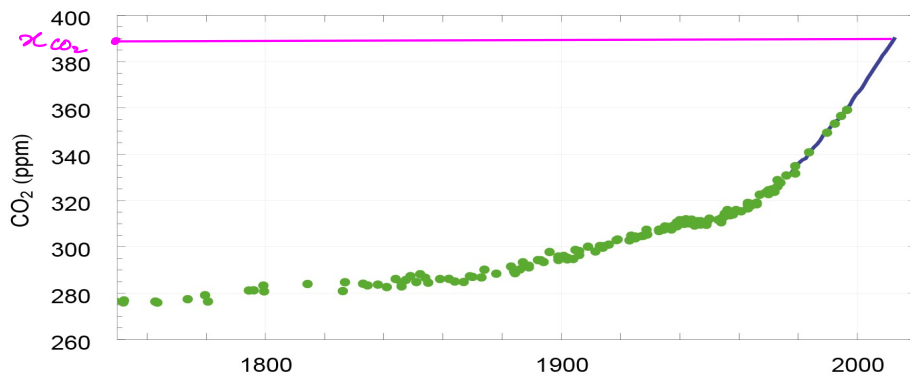
$$\Leftrightarrow \xi_{\text{eq}}^2 + K \frac{P^\circ}{P_i} m_0 \xi_{\text{eq}} - K \frac{P^\circ}{P_i} m_0^2 = 0$$

Résolution analytique ou numérique

$$\xi_{\text{eq}} = 0,297 \text{ mol}$$

$\alpha_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{m_0} \Rightarrow \alpha_{\text{eq}} = 59,4\%$ Cohérent avec $K = 8$: environ la moitié du PCl_5 se décompose.

CH4 - Acidification des océans par le CO₂ atmosphérique



1.1/ Pression partielle en CO₂ dans l'atmosphère : P_{CO_2} .

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} \times P_{atm} \quad . \quad x_{CO_2} ? \quad P_{atm} ?$$

Ordre de grandeur à connaître : $P_{atm} \approx 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ } A.N.
Graphiquement : $x_{CO_2} = \frac{390}{10^6} = 3,9 \times 10^{-4}$ } $P_{CO_2} = 39 \text{ Pa}$

1.2/ Concentration en CO₂ dissous dans l'atmosphère : $[CO_2]_{eq}$

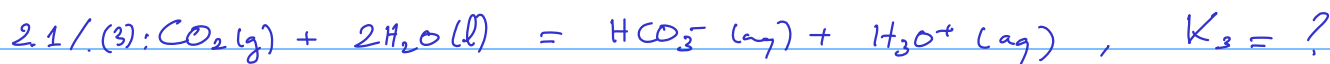


D'après la loi d'action de masse, à l'équilibre :

$$P_{eq} = K_2 \Leftrightarrow \frac{[CO_2]_{eq}}{c^0} \times \frac{P^0}{P_{CO_2,eq}} = K_2 \Leftrightarrow [CO_2]_{eq} = K_1 \frac{P_{CO_2,eq} \times c^0}{P^0}$$

A.N. : $[CO_2]_{eq} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($P^0 = 10^5 \text{ Pa}$, $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

2. Acidité de CO₂ :



pH de l'eau après dissolution du CO₂ ? $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$

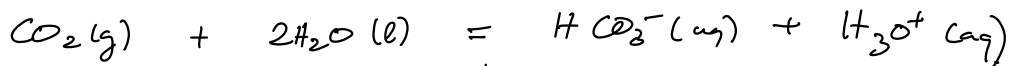
Il faut déterminer $[H_3O^+]$ donc résoudre un bilan de matière à l'aide l'équation 3.

Il est donc nécessaire de déterminer la constante d'équilibre K_3 .

$$(3) = (2) + (1) \quad \text{donc} \quad K_3 = K_2 K_1$$

A.N. : $K_3 \approx 1,8 \times 10^{-8} < 10^{-4}$. La réaction est très limitée.

Tableau d'avancement:



$n_{\text{CO}_2}^i$	excès	0	n_0
$n_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$	excès.	ξ_{eq}	$n_0 + \xi_{\text{eq}}$

car initialement,
pH = 7
donc $n_0 \neq 0$

Il faut déterminer ξ_{eq} . La réaction est limitée donc on applique la loi d'action de masse (3). A l'équilibre :

$$Q_{\text{eq}} = K_3 \quad \text{avec} \quad Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{c^2} \times \frac{p^0}{p_{\text{CO}_2, \text{eq}}}$$

$$\text{avec} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_0 + \xi_{\text{eq}}}{V} = c_0 + x_{\text{eq}} \quad \text{où} \quad c_0 = 10^{-7} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = x_{\text{eq}}$$

$$p_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 39 \text{ Pa}$$

$$D' \text{ où} : \quad \frac{x_{\text{eq}} (c_0 + x_{\text{eq}})}{c^2} \times \frac{p^0}{p_{\text{CO}_2, \text{eq}}} = K_3$$

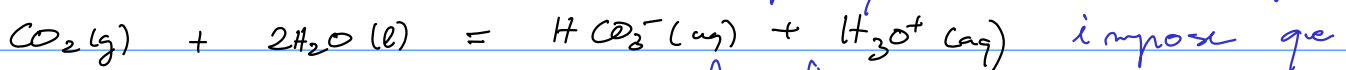
$$\Leftrightarrow \quad x_{\text{eq}}^2 + c_0 x_{\text{eq}} - \frac{K_3 p_{\text{CO}_2, \text{eq}} c^2}{p^0} = 0$$

$$\text{Solution} (x_{\text{eq}} > 0) : \quad x_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \left(c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4 \frac{K_3 p_{\text{CO}_2, \text{eq}} c^2}{p^0}} \right)$$

$$\underline{\text{A.N.}} : \quad \underline{x_{\text{eq}} = 1,38 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$D' \text{ où} \quad \boxed{\text{pH}_{\text{eq}} = -\log\left(\frac{c_0 + x_{\text{eq}}}{c}\right)} \quad \underline{\text{A.N.}} : \quad \text{pH}_{\text{eq}} = 5,8 < 7$$

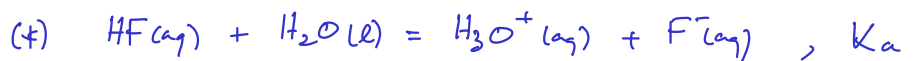
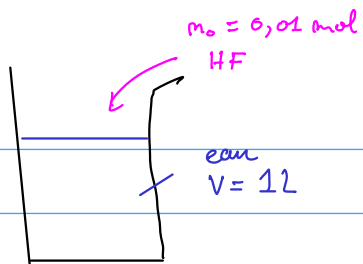
3) Si la concentration en CO_2 atmosphérique \nearrow alors l'équilibre



$[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$ afin de satisfaire la loi d'action de masse

($Q \rightarrow K_1$). $[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow \Rightarrow \text{pH} \searrow$. L'augmentation de la concentration atmosphérique en CO_2 engendre une acidification de l'océan.

CH5 - Mesure du pKa de l'acide fluorhydrique



A l'équilibre : $\text{pH} = 2,65$

Que vaut K_a ?

Loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (*):

$$Q_{\text{eq}} = K_a \quad \text{avec} \quad Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{F}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HF}]_{\text{eq}} C^0} \quad (C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Déterminons les concentrations à l'équilibre:

	HF(aq)	+ H ₂ O(l)	=	H ₃ O ⁺ (aq)	+ F ⁻ (aq)
0	m_0	excès		0	0
t_{eq}	$m_0 - \xi_{\text{eq}}$	excès		ξ_{eq}	ξ_{eq}

$$[\text{HF}]_{\text{eq}} = \frac{m_0 - \xi_{\text{eq}}}{V} = C_0 - x_{\text{eq}} \quad \text{en posant} \quad x_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} \quad \text{et} \quad C_0 = \frac{m_0}{V} \quad (\neq C^0)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = x_{\text{eq}}$$

$$[\text{F}^-]_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = x_{\text{eq}}$$

$$\text{D'où} \quad K_a = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(C_0 - x_{\text{eq}}) C^0}$$

Que vaut x_{eq} ? A l'équilibre $\text{pH} = 2,65$

$$\text{Or} \quad \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^0}\right) = -\log\left(\frac{x_{\text{eq}}}{C^0}\right)$$

$$\text{Donc} \quad x_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} C^0$$

$$\text{A.N.} \quad x_{\text{eq}} = 2,24 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_a = 6,47 \times 10^{-4} \Rightarrow \underline{\text{pKa}} = -\log K_a = \underline{3,2}$$

CH6 - Décomposition de l'eau oxygénée.



1/ Eau oxygénée à 20 volumes : $V = 20 \text{ L}$ de dioxygène dégagée.

$$n_{\text{O}_2} = \frac{V}{V_m}$$

A.N. $n_{\text{O}_2} = \frac{20}{24} \approx 8,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$

2/ Concentration en H_2O_2 ? Il faut faire un bilan de matière à l'envers c-à-d déterminer la qte des réactifs (H_2O_2) connaissant celle des produits (O_2).

}	$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$		
	0	excès	0
	}	excès	}
}	$n_0 - 2\xi_f$	excès	ξ_f

Avec $\xi_f = n_{\text{O}_2}$.

Or la réaction est totale donc $n_0 - 2\xi_f = 0 \Leftrightarrow \underline{n_0 = 2n_{\text{O}_2}}$

D'où : $C = [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_0}{V} = \frac{2n_{\text{O}_2}}{V}$ A.N. : $C = 1,66 \text{ mol.L}^{-1}$