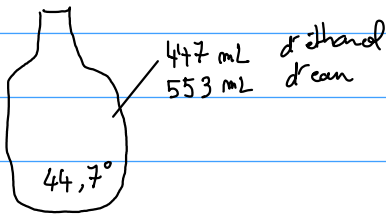


# TD CH4 La transformation chimique.

## CH1 - Composition de Vodka



1/ Composition massique :

$$\begin{cases} m_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}} \\ m_{\text{éthanol}} = \rho_{\text{éthanol}} \times V_{\text{éthanol}} = d \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{éthanol}} \end{cases}$$

A.N.  $m_{\text{eau}} = 553 \text{ g}$   
 $m_{\text{éthanol}} = 553 \text{ g}$

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

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

2/ Liqueur blanche :  
 $\sigma_1 = 2 \text{ cl}$  de liqueur de café  
 $\sigma_2 = 4 \text{ cl}$  de vodka  
 $\sigma_3 = 4 \text{ cl}$  de lait.

Concentration massique en éthanol :

$c_{\text{éth}} = \frac{m_{\text{éth}}}{V}$  avec  $m_{\text{éth}} = m_2 + m_1$  et  $V = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 10 \text{ cl}$ .

$\nearrow$  apporté par la vodka.  
 $\nwarrow$  apporté par la liqueur de café.

$\nwarrow$  volume total du cocktail

$m_1 = \rho_{\text{éth}} \times \sigma_1 \times x$  où  $x = 20\%$

et  $m_2 = \rho_{\text{éth}} \times \sigma_2 \times y$  où  $y = 44,7\%$

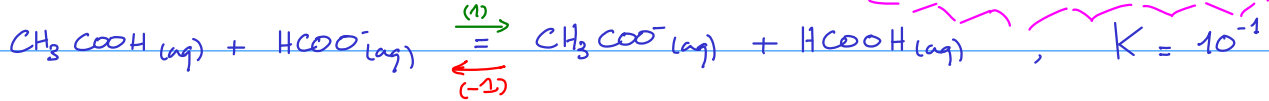
D où  $c_{\text{éth}} = \frac{\rho_{\text{éth}} (\sigma_1 x + \sigma_2 y)}{V}$

A.N. :  $c_{\text{éth}} = 0,79 \times 10^3 \times \frac{(0,2 \times 2 + 0,447 \times 0,4)}{10}$

$c_{\text{éth}} \approx 17,3 \text{ g.L}^{-1}$

A consommer avec modération !

## 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  $K$ .

$$Q_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 [\text{HCOOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{HCOO}^-]_0}$$

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

3/  $Q_0 = \frac{0,01 \times 0,01}{0,1 \times x_0} = \frac{10^{-3}}{x_0}$ .

\*  $Q_0 < K \Leftrightarrow \frac{10^{-3}}{x_0} < 10^{-1} \Leftrightarrow x_0 > \frac{10^{-3}}{10^{-1}} \Leftrightarrow x_0 > 10^{-2}$

Si  $x_0 > 10^{-2}$ , la réaction se déroule dans le sens direct.

\*  $Q_0 > K \Leftrightarrow x_0 < 10^{-2}$

Si  $x_0 < 10^{-2}$ , la réaction se déroule dans le sens indirect.

\*  $Q_0 = K \Leftrightarrow x_0 = 10^{-2}$

Si  $x_0 = 10^{-2}$ , le système est à l'équilibre et n'évolue plus.

# 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
$t$	$m_0 - \xi$		$\xi$		$\xi$
$t_{\text{eq}}$	$m_0 - \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$
	$\uparrow$ $n_{\text{PCl}_5, \text{eq}}$		$\uparrow$ $n_{\text{PCl}_3, \text{eq}}$		$\uparrow$ $n_{\text{Cl}_2, \text{eq}}$

D'où :

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

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

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

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

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

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

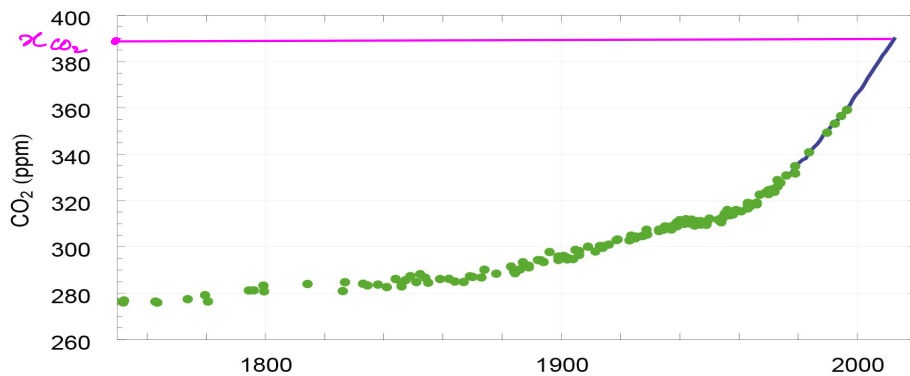
$$\Leftrightarrow \xi_{\text{eq}}^2 + K \frac{P^\circ}{P_i} m_0 \xi_{\text{eq}} - K \frac{P^\circ}{P_i} m_0^2 = 0$$

Résolution analytique ou numérique

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

$$\alpha_{\text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{m_0} \Rightarrow \alpha_{\text{eq}} = 59,4\% \quad \text{cohérent avec } K = 8 : \text{environ la moitié du } \text{PCl}_5 \text{ se décompose.}$$

## CH4 - Acidification des océans par le CO<sub>2</sub> atmosphérique



1.1/ Pression partielle en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère : P<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

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

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 CO<sub>2</sub> dissous dans l'atmosphère : [CO<sub>2</sub>]<sub>eq</sub>

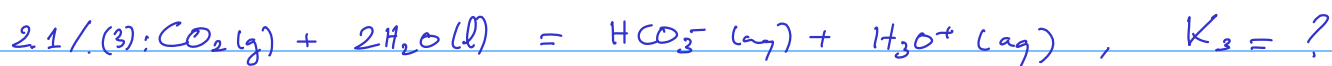


D'après la loi d'action de masse, à l'équilibre :

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

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

2. Acidité de CO<sub>2</sub> :



pH de l'eau après dissolution du CO<sub>2</sub> ?  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$

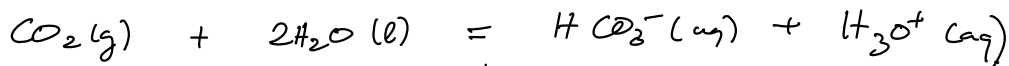
Il faut déterminer [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] donc résoudre un bilan de matière à l'aide l'équation 3.

Il est donc nécessaire de déterminer la constante d'équilibre K<sub>3</sub>.

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

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.	$\xi_{\text{eq}}$	$n_0 + \xi_{\text{eq}}$

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

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

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

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

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

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

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

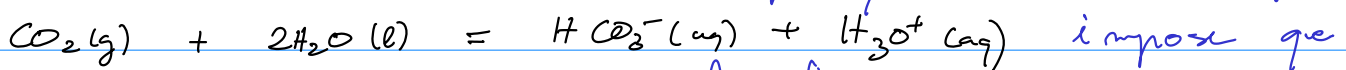
$$\Leftrightarrow \quad x_{\text{eq}}^2 + c_0 x_{\text{eq}} - \frac{K_3 p_{\text{CO}_2, \text{eq}} c^2}{p^0} = 0$$

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

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

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

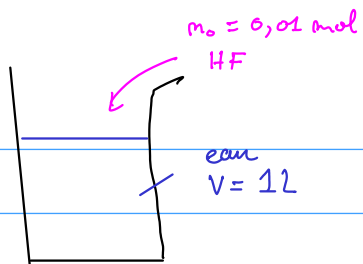
3) Si la concentration en  $\text{CO}_2$  atmosphérique  $\nearrow$  alors l'équilibre



$[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$  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  $\text{CO}_2$  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 (\*):

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

Déterminons les concentrations à l'équilibre:

}	HF(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	F <sup>-</sup> (aq)
	$m_0$		excès		0		0
}	$m_0 - \xi_{\text{eq}}$		excès		$\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## CH 6 - 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ ? Il faut faire un bilan de matière à l'envers c-à-d déterminer la qte des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) connaissant celle des produits ( $\text{O}_2$ ).

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

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. :  $C = 1,66 \text{ mol.L}^{-1}$