

TD DE CHIMIE C5

SYSTÈMES ET RÉACTIONS CHIMIQUES

Ce qu'il faut savoir

- Les grandeurs physiques permettant de décrire l'état d'un système physico-chimique.

Ce qu'il faut savoir faire

- Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.
- Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
- Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable.

I. DENSITÉ DU MÉTHANE

1. Exprimer la masse volumique ρ d'un gaz parfait en fonction de sa masse molaire.
 2. En déduire l'expression de la densité d'un gaz parfait en fonction de sa masse molaire et de la masse molaire de l'air M_{air} .
- Rappel : la densité d'un gaz est la rapport entre la masse volumique ρ de ce gaz et la masse volumique de l'air ρ_{air} dans les mêmes conditions de température et de pression.*
3. Sachant que l'air est composé d'environ 80% de diazote et 20% de dioxygène, déterminer la masse molaire de l'air M_{air} .
 4. En déduire la densité du méthane CH_4 considéré comme un gaz parfait.

II. COMPOSITION DE LA VODKA

La vodka correspond à un mélange eau-éthanol à 44,7°, c'est à dire qu'un litre de vodka renferme 447 mL d'alcool.

1. Calculer la composition massique de la vodka
2. Calculer les fractions molaires de l'eau et de l'éthanol dans le mélange.

Données : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$; densité de l'éthanol / eau : $d = 0,7904$

Réponses partielles :

1. $w(\text{éthanol}) = 0,39$; 2. $x(\text{éthanol}) = 0,20$

III. DILUTION

Dans l'épisode 5 de la saison 5 de Breaking Bad, Walter et Jesse veulent dérober de la méthylamine CH_3NH_2 (qui est en fait une solution aqueuse de méthylamine à 40 % en masse de densité $d = 0,897$, $M(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 31 \text{ g.mol}^{-1}$) en siphonnant une partie du contenu de la citerne d'un train (d'une contenance totale de 91 000 L). Pour éviter que l'on ne se rende compte du vol lors de la pesée des wagons à l'arrivée du train, ils décident de prélever 3785 L de la solution de méthylamine et d'ajouter 3408 L d'eau. Walter précise à l'un de ses complices que l'opération va conduire à une dilution de 4 % de la solution initiale.

1. Vérifier que la valeur du volume d'eau ajouté est correcte.
2. Même question pour la dilution en calculant les concentrations en méthylamine.

IV. COMBUSTION DE L'ÉTHANOL

On étudie la combustion de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par le dioxygène qui génère du dioxyde de carbone et de l'eau. Ce système homogène gazeux est contenu dans une enceinte thermostat à 700 K et fermée par un piston mobile. La pression extérieure constante est $P = 1,00 \text{ bar}$.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
2. On part d'un mélange équimolaire de n moles d'éthanol pour n moles de dioxygène.
 - a. Dresser un tableau d'avancement
 - b. Exprimer l'avancement maximal en fonction de n en supposant que la transformation est totale.
 - c. Calculer la variation de volume du système entre l'état initial et l'état final si $n = 10,0$ mol.
3. On part d'un mélange stoechiométrique éthanol-dioxygène.
 - a. Dresser un nouveau tableau d'avancement
 - b. Définir le taux de conversion en éthanol
 - c. Exprimer les fractions molaires des divers constituants en fonction de l'avancement molaire.
 - d. Calculer la fraction molaire en eau lorsque la moitié d'un réactif a disparu.
4. On part d'un mélange équimolaire éthanol-air. Dresser un nouveau tableau précisant l'état initial et l'état final, en considérant la réaction comme totale.

Réponses partielles :

2c. $\Delta V = 194 \text{ L}$; 3d. $x(\text{eau}) = 1/3$

V. COMBUSTION D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

La combustion de 290 mg d'un composé organique A constitué des éléments C, H et O fournit 660 mg de CO₂ et 270 mg de H₂O. La détermination de la densité de vapeur de A conduit à la valeur $d = 2,01$.

1. Déterminer la formule moléculaire de A.
2. Quel sera le volume d'air nécessaire pour brûler complètement 1,12 g de A ? (volume mesuré dans les conditions normales de pression et de température)

Réponses partielles :

1. C₃H₆O ; 2. $V_{air} = 8,5 \text{ L}$

VI. FORMATION D'IODURE D'HYDROGÈNE

La synthèse de l'iodure d'hydrogène donne lieu entre 200°C et 600°C à l'équilibre homogène en phase gazeuse d'équation bilan : H₂ + I₂ = 2 HI

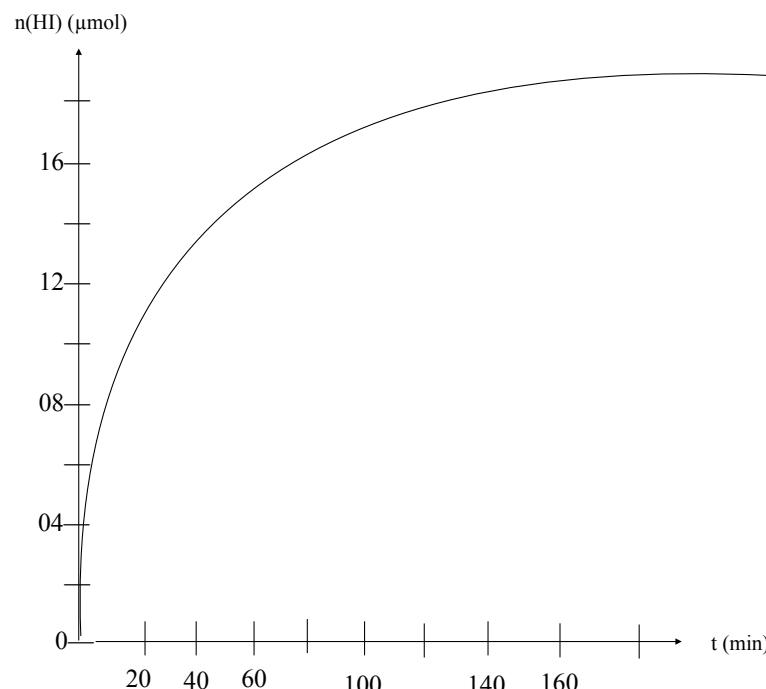
On examine le cas d'un mélange équimolaire de n_0 moles de H₂ et de n_0 moles de I₂. Préciser pour ce système la définition des termes :

1. Avancement ξ et avancement à l'équilibre ξ_e ;
2. Rendement ρ et rendement à l'équilibre ρ_e ;
3. Degré d'avancement α et degré d'avancement à l'équilibre α_e ;
4. Fraction molaire d'un constituant i x_i et valeur à l'équilibre x_e puis pressions partielles p_e ;
5. Indiquer si ξ , ρ , α et x_i sont des paramètres intensifs ou extensifs.

Dans une première expérience, on a introduit un mélange équimolaire constitué d'une part de 12 µmol H₂ et d'autre part 12 µmol I₂ dans un réacteur fermé à T₁ = 720 K. La variation de la quantité de HI en fonction du temps est donnée par la figure ci-après.

Dans une deuxième expérience, on introduit 1,80 mmol d'un mélange équimolaire, 0,90 mmol de H₂ et 0,90 mmol de I₂ dans un réacteur fermé à T₂ = 600 K. On obtient 1,40 mmol de HI à l'équilibre.

6. Pour chacune des expériences, préciser la composition du système à l'équilibre (n_{ie} et x_{ie}) puis donner les grandeurs ξ_{e1} , α_{e1} , ξ_{e2} , α_{e2} correspondantes.
7. En déduire si la baisse de température favorise ou non la réaction dans le sens direct.



CORRECTION EXERCICES C5

I. DENSITÉ DU MÉTHANE

1. $PV=nRT$ or $n = m/M$ d'où $PV=mRT / M_{GP}$
soit la masse volumique: $\rho = m / V = PM_{GP} / RT$

2. $\rho_{air} = PM_{air} / RT$
soit $d = \rho_{GP} / \rho_{air} = M_{GP} / M_{air}$

3. $M_{air} = 0,8 M(N_2) + 0,2 M(O_2) = 0,8 \times (2 \times 14,0) + 0,2 \times (2 \times 16,0) = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$

4. $M(CH_4) = 12,0 + 4 \times 1,0 = 16,0 \text{ g/mol}$ et donc $dCH_4 = 16,0 / 28,8 = 0,556$

II. COMPOSITION DE LA VODKA

$$d = \frac{\rho_{éthanol}}{\rho_{eau}} \quad \text{et} \quad \rho_{éthanol} = \frac{m_{éthanol}}{V_{éthanol}} \quad \text{soit} \quad m_{éthanol} = d \cdot V_{éthanol}$$

1. On sait que :

On a donc :

$$W_{éthanol} = \frac{m_{éthanol}}{m_{eau} + m_{éthanol}} = \frac{\rho_{éthanol} \cdot V_{éthanol}}{\rho_{eau} \cdot V_{eau} + \rho_{éthanol} \cdot V_{éthanol}} = \frac{d \cdot V_{éthanol}}{V_{eau} + d \cdot V_{éthanol}}$$

$$W_{éthanol} = \frac{0,7904 \times 447}{(1000 - 447) + 0,7904 \times 447} = 0,39$$

Ainsi :

2. On a :

$$X_{éthanol} = \frac{n_{éthanol}}{n_{éthanol} + n_{eau}} = \frac{\frac{m_{éthanol}}{M_{éthanol}}}{\frac{m_{éthanol}}{M_{éthanol}} + \frac{m_{eau}}{M_{eau}}} = \frac{\frac{d \cdot V_{éthanol}}{M_{éthanol}}}{\frac{d \cdot V_{éthanol}}{M_{éthanol}} + \frac{V_{eau}}{M_{eau}}}$$

$$X_{éthanol} = \frac{\frac{0,7904 \times 447}{46}}{\frac{0,7904 \times 447}{46} + \frac{1000 - 447}{18}} = 0,20$$

III. DILUTION

1. Le volume de méthylamine prélevée a une masse $m_e = \rho_e \cdot V_e = d_e \cdot \rho_{eau} \cdot V_e = 0,897 \times 1 \times 3785 = 3395$, 1 kg. Le volume d'eau ajouté a une masse $m_{eau} = \rho_{eau} \cdot V_{eau} = 1 \times 3408 = 3408$ kg.
Ainsi, la différence de masse est de 12,9 kg ce qui doit être indétectable sur une cargaison de plusieurs tonnes.

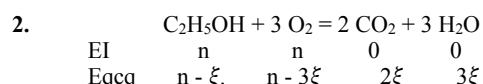
2. La concentration initiale en méthylamine est $C_i = n_i / V_{tot} = (m_i / M_e) / V_{tot} = 0,4 \cdot m_{tot} / (M_e \cdot V_{tot}) = 0,4 \cdot \rho_{eau} \cdot d_e / M_e = 0,4 \times 1 \times 0,897 / 31 \cdot 10^{-3} = 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration de la solution après échange est :
 $C_f = 0,4 \cdot \rho_{eau} \cdot d_e \cdot (V_{tot} - V_e) / (M_e \cdot (V_{tot} - V_e) + \rho_{eau} \cdot V_e) = 0,4 \times 1 \times 0,897 \times (91000 - 3785) / (31 \cdot 10^{-3} \times (91000 - 3785 + 3408)) = 11,14 \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, $C_f / C_i = 0,96$. Il y a bien eu dilution de 4 %.

IV. COMBUSTION DE L'ÉTHANOL

1. On considère la combustion de l'éthanol suivant l'équation bilan :
 $C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$



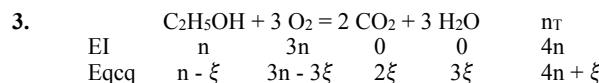
L'avancement maximal est obtenu quand le réactif limitant « s'épuise » soit ici quand $n - 3\xi = 0$.
On a donc $\xi_{max} = n / 3$

Il convient de faire le bilan de la quantité de matière de gaz à l'instant initial et à l'instant final puis on applique la loi de GP :

Instant initial : $\sum n(\text{gaz}) = 2n \rightarrow V = 2n \cdot RT / P^\circ$
Instant final: $\sum n(\text{gaz}) = 2n + \xi_{max} = (7/3)n \rightarrow V = (7/3)nRT/P^\circ$

Ce qui nous amène à une différence de volume :
 $\Delta V = V_f - V_i = nRT(7/3 - 2)/P^\circ = (1/3)nRT/P^\circ$

Application numérique : $\Delta V = 10 \times 8,314 \times 700 / (3 \times 1,00 \cdot 10^5) = 0,194 \text{ m}^3 = 194 \text{ L}$



Le taux de conversion est défini par la rapport entre la quantité ayant réagi et la quantité initiale soit :
 $\tau = \xi / n$

$$x(\text{éthanol}) = (n - \xi) / (4n + \xi)$$

$$x(O_2) = (3n - 3\xi) / (4n + \xi)$$

$$x(\text{eau}) = 3\xi / (4n + \xi)$$

$$x(\text{CO}_2) = 2\xi / (4n + \xi)$$

Quand la moitié du réactif a réagi, on a $\xi = n/2$ ce qui donne :

$$x(\text{eau}) = 3 \times (n/2) / (4n + (n/2)) = 3n / 9n = 1/3$$

4. On part maintenant d'un mélange équimolaire d'éthanol et d'air. En considérant que l'air est constitué de 20 % de dioxygène et de 80 % de d'azoté, on a :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2$	=	$2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	nt (il faut tenir compte de N_2)
EI	n	0,2n	0	2n
Eeqcq	$n - \xi$	$0,2n - 3\xi$	2ξ	3ξ
Ef	$0,93n$	ε	$0,13n$	$0,2n$

V. COMBUSTION D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

1. On considère A de formule brute CxHyOz .

$$M(A) = 12x + y + 16z$$

De plus : $d(A) = \text{masse d'A} / (\text{masse du même volume d'air}) = M / 29$

$$\text{Ainsi } M(A) = 29.2,01 = 58,3 \text{ g.mol.L}^{-1}$$

D'autre part :

	$\text{CxHyOz} + \frac{1}{2}(2x + y/2 - z) \text{O}_2$	→	$x \text{CO}_2 + \frac{y}{2} \text{H}_2\text{O}$	
t = 0	$5,0.10^{-3}$	excès	0	0
t	$5,0.10^{-3} - \xi$		$x\xi$	$y/2\xi$
t _f	0		0,015	0,015

(en supposant la combustion totale...)

On a donc :

$$\xi_f = 5,0.10^{-3} \text{ mol} ; x\xi_f = 0,015 \text{ et } y/2\xi_f = 0,015 ; 12x + y + 16z = 58,3$$

On en déduit : $x = 3$; $y = 6$ et $z = 1$ soit pour A : **C₃H₆O**

2. On considère: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 4 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

t = 0	$1,9.10^{-2}$	n	0	0
t	$1,9.10^{-2} - \xi$	$n - 4\xi$	3ξ	3ξ

On veut déterminer le volume d'air juste nécessaire pour brûler tout A introduit soit pour avoir $\xi_f = 1,9.10^{-2}$ mol.

On a alors : $n - 4\xi_f = 0$ soit $n = 7,6.10^{-2}$ mol.

$$\text{Ainsi : } V(\text{O}_2) = 7,6.10^{-2}.8,314.273 / 1,013.10^5 = 1,70.10^{-3} \text{ m}^3 = 1,70 \text{ L}$$

Le volume d'air nécessaire (en supposant que l'air est constitué de 20 % de O₂ et 80 % de N₂) est donc : Vair = $100.1,7/20 = 8,5 \text{ L}$

NB : les conditions normales de pression et de température sont P = 1 atm = $1,013.10^5 \text{ Pa}$ et T = 273,15 K.

VI. FORMATION D'IODURE D'HYDROGÈNE (d'après Mines-Ponts)

On effectue un bilan de matière :

	H_2	+	I_2	=	2 HI	nt
EI	n_0		n_0		0	$2n_0$
Eeqcq	$n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		2ξ	$2n_0$
Eeq	$n_0 - \xi e$		$n_0 - \xi e$		$2\xi e$	$2n_0$

1. L'avancement de la réaction se définit algébriquement par : $n_i(t) = n_i(0) + v_i \cdot \xi$

Avec $v_i > 0$ pour les produits et $v_i < 0$ pour les réactifs.

Lorsque l'équilibre est atteint, $n_i(e) = n_i(0) + v_i \cdot \xi e$

2. Le rendement se définit par rapport à H₂ ou I₂ limitant puisque les proportions sont ici les proportions stoechiométriques. On a :

$$\rho = \text{quantité de HI} / \text{quantité maximale de HI} = 2\xi / 2\xi_{\max} = 2\xi / 2n_0 = \xi / n_0$$

A l'équilibre, $\rho e = \xi e / n_0$

3. Le degré d'avancement α correspond à la quantité de H₂ (ou de I₂) ayant réagi sur la quantité initiale de H₂ (ou I₂).

$$\alpha = \xi / n_0$$

À l'équilibre, $\alpha e = \xi e / n_0$

4. La fraction molaire est par définition : $x_i = n_i / \sum n_i$

On a donc : $x(H_2) = x(I_2) = (n_0 - \xi) / 2n_0 = n_0 \cdot (1 - \alpha) / 2n_0 = (1 - \alpha) / 2$ et $x(HI) = \xi / n_0 = \alpha$

À l'équilibre : $x(H_2) = x(I_2) = (1 - \alpha e) / 2$ et $x(HI) = \xi e / n_0 = \alpha e$

D'après la loi de Dalton, $P_i = x_i \cdot P$

On a donc : $P(H_2) = P(I_2) = (1 - \alpha) \cdot P / 2$ et $P(HI) = \alpha e \cdot P$

5. ξ s'exprime en mol : c'est une grandeur extensive

ρ , α et x sont des rapports de grandeurs extensives : ce sont des grandeurs intensives.

6. Sur le graphe fourni, on se rend compte que $n(HI)$ tend vers 18 μmol dans l'expérience 1. Ainsi $2\xi_{e1} = 18$ soit $\xi_{e1} = 9 \mu\text{mol}$ et $\alpha_{e1} = \xi e / n_0 = 9 / 12 = 3/4 = 0,75$

Pour l'expérience 2, on a $n(HI)e = 1,40 \text{ mmol}$ soit $\xi_{e2} = 0,7 \text{ mmol}$ et donc $\alpha_{e2} = 0,7 / 0,9 = 7/9 = 0,78$

7. Quand la température diminue, le coefficient de dissociation augmente : la réaction est donc favorisée dans le sens direct lorsque la température diminue.