

## Correction CTM – TD 1

## Description et transformation des systèmes physico-chimiques

## I - Masse, volume et densité

1.  $pV = nRT$ ,  $m = nM$  et  $\rho = \frac{m}{V}$ . On en déduit :  $\rho = \frac{pM}{RT}$ .

A.N. :  $\rho = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K}} = 0,588 \text{ kg m}^{-3}$ .

2.  $m = nM = \frac{pVM_{air}}{RT}$ , avec  $M_{air} = 0,8 \times M_{N_2} + 0,2 \times M_{O_2} = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$

A.N. :  $m = \frac{10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 28,8 \text{ g mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373 \text{ K}} = 1,16 \text{ g}$ .

3.  $d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{\frac{pM}{RT}}{\frac{p_{air}M_{air}}{RT_{air}}}$ . La définition exigeant que les températures et les pressions soient les mêmes pour

les deux gaz, on a :  $d = \frac{M}{M_{air}}$  c'est-à-dire uniquement un rapport de masses molaires.

4.  $d = \frac{M_{H_2O}}{M_{air}} = \frac{18,0 \text{ g mol}^{-1}}{28,8 \text{ g mol}^{-1}} = 0,62$

## II - Conservation des éléments et de la charge électrique

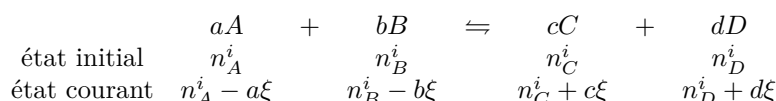
Conservation des éléments :

- cuivre :  $\alpha = \delta$  ;
- hydrogène :  $3\beta = 2\eta$  ;
- oxygène :  $\beta + 3\gamma = \varepsilon + \eta$  ;
- azote :  $\gamma = \varepsilon$  ;
- équilibre des charges :  $\beta - \gamma = 2\delta$ .

On peut prendre par exemple les coefficients suivants :  $\alpha = 3$  ;  $\beta = 8$  ;  $\gamma = 2$  ;  $\delta = 3$  ;  $\varepsilon = 2$  ;  $\eta = 12$

## III - Avancement, conversion et dissociation

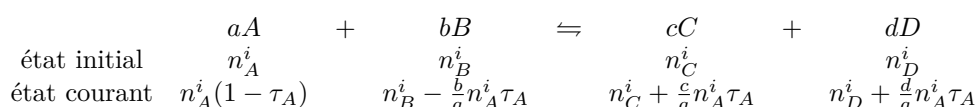
1. On a :



La quantité de A ayant réagi est  $n_A^i - n_A$  donc  $\tau_A = \frac{n_A^i - n_A}{n_A^i}$ . Or, par définition, on a l'avancement :

$\xi \equiv \frac{n_A^i - n_A}{-a}$ . Finalement,  $\tau_A = \frac{a\xi}{n_A^i}$ . Remarque : on pourrait aussi définir  $\tau_B = \frac{b\xi}{n_B^i}$ .

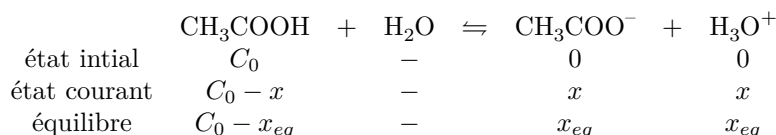
2. On remarque que  $\xi = \frac{n_A^i \tau_A}{a}$  et on obtient :



3. Par définition, le mélange est stœchiométrique si :  $\frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^i}{b} = \frac{n_C^i}{c} = \frac{n_D^i}{d}$ . Dans ces conditions :  $-\frac{b}{a}n_A^i\tau_A = -n_B^i\tau_A$  et les taux d'avancement de tous les réactifs sont égaux ( $\tau_A = \frac{a\xi}{n_A^i} = \frac{b\xi}{n_B^i} = \tau_B$ ). On peut donc écrire :  $n_B = n_B^i(1 - \tau_B)$  de façon analogue à ce qui est écrit pour le réactif A.

## IV - Réaction acido-basique

- Par définition  $x = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] - C_0}{-1}$  donc  $x_{\max} = C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- On écrit le tableau d'avancement volumique de la réaction :



Le quotient de réaction s'écrit :  $Q_r = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

Comme on est en solution aqueuse, on a  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ,  $a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C^\circ}$ ,  $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C^\circ}$ ,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

On a donc :  $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^\circ} = \frac{x^2}{C^\circ(C_0 - x)}$ .

En appliquant la loi d'action des masses, on a à l'équilibre  $Q_{r,eq} = K$  ce qui donne l'équation du second degré :  $x_{eq}^2 + KC^\circ x_{eq} - KC^\circ C_0 = 0$ .

- La résolution de cette équation donne deux racines :  $x_{eq} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2} C^\circ$ . La réaction ayant lieu dans le sens direct, on garde la racine positive.  
Au final  $x_{eq} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .
- À l'équilibre, on a  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

## V - Réduction du Titane

- Conservation de l'élément Mg :  $\alpha = \beta$ . Conservation de l'élément Cl :  $4 = 2\beta$ . On en déduit  $\alpha = \beta = 2$ .
- Initialement, l'énoncé n'indique pas la présence de titane. Or à l'équilibre, il y a du titane. Il est donc évident que la réaction a avancé dans le sens direct. Le réactif limitant est donc l'espèce qui réalise le minimum de  $\left\{ \frac{n_{\text{TiCl}_4}^i}{1}; \frac{n_{\text{Mg}}^i}{2} \right\}$ . Applications numériques :

$$\frac{n_{\text{TiCl}_4}^i}{1} = \frac{m_{\text{TiCl}_4}^i}{M_{\text{TiCl}_4}} = \frac{m_{\text{TiCl}_4}^i}{M_{\text{Ti}} + 4M_{\text{Cl}}} = \frac{376}{48 + 4 \times 35} = \frac{376}{188} = 2,0 \text{ mol} < \frac{n_{\text{Mg}}^i}{2} = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Mg}}^i}{M_{\text{Mg}}} = \frac{1}{2} \frac{120}{24} = \frac{120}{48} = 2,5 \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est donc  $\text{TiCl}_{4(s)}$  et  $\xi_{\max} = \frac{m_{\text{TiCl}_4}^i}{M_{\text{Ti}} + 4M_{\text{Cl}}} = 2,0 \text{ mol}$ .

- L'énoncé indique que  $m_{\text{Ti}}^f = 72 \text{ g}$ , or  $m_{\text{Ti}}^f = M_{\text{Ti}} n_{\text{Ti}}^f = M_{\text{Ti}} \xi_f$  donc  $\xi_f = \frac{m_{\text{Ti}}^f}{M_{\text{Ti}}}$ .

Finalement :  $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}} = \frac{m_{\text{Ti}}^f}{M_{\text{Ti}}} \frac{M_{\text{Ti}} + 4M_{\text{Cl}}}{m_{\text{TiCl}_4}^i}$ . A.N. :  $\eta = \frac{72}{48} \frac{48 + 4 \times 35}{376} = 1,5 \times \frac{1}{2} = 0,75 = 75 \%$ .

- Le réactif en excès est  $\text{Mg}_{(l)}$ . On a :  $n_{\text{Mg}}^f = n_{\text{Mg}}^i - 2\xi_f$  d'où  $m_{\text{Mg}}^f = n_{\text{Mg}}^f M_{\text{Mg}} = n_{\text{Mg}}^i M_{\text{Mg}} - 2\xi_f M_{\text{Mg}}$  et

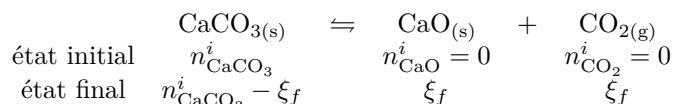
donc  $m_{\text{Mg}}^f = m_{\text{Mg}}^i - 2 \frac{m_{\text{Ti}}^f}{M_{\text{Ti}}} M_{\text{Mg}}$ . A.N. :  $m_{\text{Mg}}^f = 120 - 2 \times \frac{72}{48} \times 24 = 120 - 72 = 48 \text{ g}$ .

## VI - Système hétérogène

Initialement, il n'y a ni chaux  $\text{CaO}_{(s)}$  ni dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_{2(g)}$ . Leurs activités sont donc nulles. En revanche, le calcaire  $\text{CaCO}_{3(s)}$  est présent, donc  $a_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1$ . Le quotient de réaction initial est :  $Q_{r,i} = \frac{a_{\text{CaO}_{(s)}} a_{\text{CO}_{2(g)}}}{a_{\text{CaCO}_{3(s)}}} = \frac{0 \times 0}{1} = 0$ . On a donc  $Q_{r,i} < K^\circ$  : la réaction avance dans le sens direct et  $\xi > 0$ . Le seul réactif

étant le calcaire, on a  $\xi_{\max} = \frac{n_{\text{CaCO}_{3(s)}}^i}{1} = 10 \text{ mmol}$ .

On dresse un tableau d'avancement :

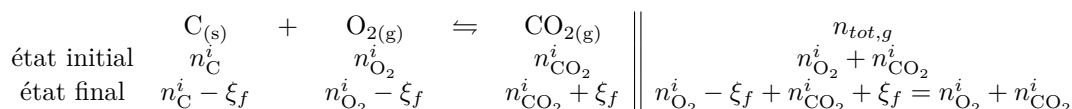


Supposons que l'état final est un équilibre ( $\xi_f = \xi_{eq}$ ). On aurait alors  $Q_{r,eq} = K^\circ$ . À l'équilibre, toutes les espèces seraient présentes donc  $a_{\text{CaO}_{(s)},eq} = 1$ ,  $a_{\text{CaCO}_{3(s)},eq} = 1$  et  $a_{\text{CO}_{2(g)},eq} = \frac{p_{\text{CO}_2}^{eq}}{p^\circ}$ . Le dioxyde de carbone étant la seule espèce gazeuse présente dans le système, sa pression partielle est la pression totale du système. Si on néglige le volume occupé par les deux solides, le volume occupé par le gaz est le volume  $V$  du système. Par conséquent et par application de la loi des gaz parfaits :  $p_{\text{CO}_2}^{eq} = n_{\text{CO}_2}^{eq} \frac{RT}{V} = \xi_{eq} \frac{RT}{V}$ . On en déduit :  $\frac{p_{\text{CO}_2}^{eq}}{p^\circ} = \frac{\xi_{eq} \frac{RT}{V}}{p^\circ} = K^\circ$ . Finalement, si l'équilibre est atteint, on a  $\xi_{eq} = \frac{p^\circ V}{RT} K^\circ$ .

A.N. :  $\xi_{eq} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \times 0,358}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1,10 \cdot 10^3 \text{ K}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} > \xi_{\max}$ . L'équilibre est donc impossible à atteindre, puisque la totalité du calcaire a disparu avant. La réaction est totale et l'état final est un état hors équilibre avec  $n_{\text{CO}_2(g)}^f = n_{\text{CaO}_{(s)}}^f = \xi_f = \xi_{\max} = 10 \text{ mmol}$  et  $n_{\text{CaCO}_{3(s)}}^f = 0$ .

## VII - Préparation du dioxyde de carbone

On établit un tableau d'avancement. Remarque : dès que plusieurs espèces gazeuses sont présentes dans le système, on recommande de former un tableau d'avancement avec une colonne supplémentaire placée à la droite du tableau et indiquant le nombre total de moles des espèces gazeuses  $n_{\text{tot},g}$ .



- La seule espèce physico-chimique dont l'activité est discontinue et dont la disparition pourrait mener à une rupture d'équilibre est  $\text{C}_{(s)}$ . (En effet,  $a_{\text{C}_{(s)}} = 1$  s'il existe et  $a_{\text{C}_{(s)}} = 0$  s'il n'existe pas.) Or, l'énoncé indique que le carbone est en excès, l'état final est donc forcément un équilibre.

- $Q_{r,i} = \frac{a_{\text{CO}_2(g)}}{a_{\text{C}_{(s)}} a_{\text{O}_2(g)}} = \frac{p_{\text{CO}_2}^i}{p_{\text{O}_2}^i}$ . Or, le carbone existe initialement donc  $a_{\text{C}_{(s)}}^i = 1$  et  $Q_{r,i} = \frac{p_{\text{CO}_2}^i}{p_{\text{O}_2}^i} = \frac{p_{\text{CO}_2}^i}{p_{\text{O}_2}^i}$ .

A.N. :  $Q_{r,i} = \frac{0,001}{0,02} = 0,05$ .

En toute rigueur, le critère pour obtenir une réaction équilibrée quasi-totale est  $Q_{r,i} \approx 0$  (produits initialement absents) et  $K^\circ(T) > 10^4$ . Ici, le produit ( $\text{CO}_2$ ) est initialement présent, mais  $Q_{r,i}$  reste faible et surtout  $K^\circ$  est très grand ( $1,4 \cdot 10^{69}$ ), ce qui mène aussi à  $Q_{r,i} \ll K^\circ$ . La réaction est quasi-totale.

- $Q_{r,i} < K^\circ$  donc la réaction avance dans le sens direct ( $\xi > 0$ ).

- La difficulté de cette question provient du fait qu'on ne connaît pas le volume du récipient.

On cherche  $p_{\text{CO}_2}^f \equiv \frac{n_{\text{CO}_2}^f}{n_{\text{tot},g}^f} p_f$  où  $p_f$  est la pression finale totale du système.

Compte tenu du tableau d'avancement :  $n_{\text{tot},g}^f = n_{\text{O}_2}^i + n_{\text{CO}_2}^i = n_{\text{O}_2}^i - \xi_f + n_{\text{CO}_2}^i + \xi_f = n_{\text{O}_2}^i + n_{\text{CO}_2}^i$ .

On a donc  $p_f = n_{\text{tot},g}^f \frac{RT}{V} = (n_{\text{O}_2}^i + n_{\text{CO}_2}^i) \frac{RT}{V} = n_{\text{O}_2}^i \frac{RT}{V} + n_{\text{CO}_2}^i \frac{RT}{V} = p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i$ .

Version courte, simple et approchée : on déduit de ce qui précède que  $p_{\text{CO}_2}^f = \frac{n_{\text{CO}_2}^f}{n_{\text{O}_2}^i + n_{\text{CO}_2}^i} (p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i)$ . On

utilise le fait que la réaction est quasi-totale, donc que  $\xi_f \approx \xi_{\max} = \frac{n_{\text{O}_2}^i}{1} = n_{\text{O}_2}^i$  et que, à la fin de la réaction,  $n_{\text{O}_2}^f \ll n_{\text{CO}_2}^f$  donc  $n_{\text{O}_2}^f + n_{\text{CO}_2}^f \approx n_{\text{CO}_2}^f$ . Finalement  $p_{\text{CO}_2}^f \approx p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i = 0,021 \text{ bar}$ .

Version longue et exacte : dans le cas où le caractère quasi-total de la réaction n'a pas été déterminé, on peut résoudre l'exercice de façon exacte, en déterminant au préalable les relations entre pressions partielles

du système à l'équilibre. On remarque que, puisque la réaction mène à un équilibre :  $K^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2}^f}{\frac{p_{\text{O}_2}^f}{p^\circ}} = \frac{p_{\text{CO}_2}^f}{p_{\text{O}_2}^f}$ .

D'autre part, la pression totale est la somme des pressions partielles donc  $p_f = p_{\text{O}_2}^f + p_{\text{CO}_2}^f$ , or on a montré

précédemment que  $p_f = p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i$  donc  $p_{\text{O}_2}^f + p_{\text{CO}_2}^f = p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i$ . On déduit que

$$p_{\text{CO}_2}^f = \frac{p_{\text{O}_2}^i + p_{\text{CO}_2}^i}{1 + \frac{1}{K^\circ}}$$

dont l'application numérique est  $p_{\text{CO}_2}^f = 0,021 \text{ bar}$ .