Réactions totales?

Bac S 2008 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 4 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Donner l'expression du taux d'avancement final et la signification des termes utilisés.

x_f est l'avancement final, réellement atteint quand le système n'évolue plus. x_{max} est l'avancement maximal, celui qui serait atteint si le réactif limitant était entièrement consommé.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

COMPRENDRE
τ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1. On l'exprime parfois en pourcentage : ici $\tau = 70\,\%$.

1.2 La réaction de synthèse de l'ammoniac est-elle une réaction totale ? Justifier.

Données utiles $\tau = 0{,}70$

Une transformation totale vérifie $x_f = x_{max}$, soit $\tau = 1$. Ici $\tau = 0{,}70 < 1$: il reste des deux réactifs dans l'état final.

La synthèse de l'ammoniac n'est pas totale : elle est limitée.

1.3 Établir le tableau d'avancement relatif à cette réaction. En déduire la composition finale du mélange en quantité de matière.

Données utiles $n_i(\mathrm{N_2}) = 1{,}0 \times 10^2$ mol ; $n_i(\mathrm{H_2}) = 3{,}0 \times 10^2$ mol ; $\tau = 0{,}70$

Quantités de matière en mol :

État	$\mathrm{N_2\,(g)}$	$+\,3\,\mathrm{H_2\,(g)}$	$=\,2\,\mathrm{NH_3\,(g)}$
initial ($x = 0$)	$1{,}0 \times 10^2$	$3{,}0 \times 10^2$	0
en cours (x)	$1{,}0 \times 10^2 - x$	$3{,}0 \times 10^2 - 3x$	$2x$
final (x_f)	$1{,}0 \times 10^2 - x_f$	$3{,}0 \times 10^2 - 3x_f$	$2x_f$

Le mélange initial est stœchiométrique : si la transformation était totale, les deux réactifs disparaîtraient ensemble, $1{,}0 \times 10^2 - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = 1{,}0 \times 10^2$ mol.

$x_f = \tau \times x_{max} = 0{,}70 \times 1{,}0 \times 10^2 = 70$ mol.

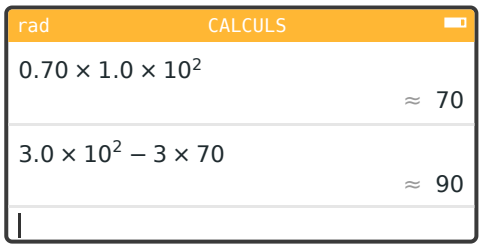
- $n_f(\mathrm{N_2}) = 1{,}0 \times 10^2 - 70 = 30$ mol
- $n_f(\mathrm{H_2}) = 3{,}0 \times 10^2 - 3 \times 70 = 90$ mol
- $n_f(\mathrm{NH_3}) = 2 \times 70 = 1{,}4 \times 10^2$ mol

$n_f(\mathrm{N_2}) = 30$ mol ; $n_f(\mathrm{H_2}) = 90$ mol ; $n_f(\mathrm{NH_3}) = 1{,}4 \times 10^2$ mol

PIÈGE
Oublier les nombres stœchiométriques : le dihydrogène disparaît trois fois plus vite que le diazote ($-3x$) et l'ammoniac apparaît en $2x$.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs : les résultats aussi. Écrire $1{,}4 \times 10^2$ mol plutôt que 140 mol l'affiche clairement.

À LA CALCULATRICE



1.4 Quel intérêt a-t-on, d'un point de vue microscopique, à choisir une température élevée lors d'une transformation chimique ?

Plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules est grande : elles se déplacent plus vite. Les chocs entre molécules de réactifs sont alors plus fréquents et plus énergiques, donc plus souvent efficaces.

Une température élevée augmente la vitesse de la transformation : l'état final est atteint plus rapidement.

COMPRENDRE
La température est un facteur cinétique. Un choc est efficace s'il est assez énergique pour rompre des liaisons et permettre la formation des produits.

1.5 Quel est le rôle du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac ?

Le ruthénium n'apparaît pas dans l'équation de la réaction : il est régénéré en fin de transformation.

Le catalyseur accélère la synthèse de l'ammoniac, sans modifier l'état final du système.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il réduit la durée nécessaire pour atteindre l'état final, mais le taux d'avancement final reste le même.

2.1 Donner l'expression puis calculer la quantité de matière d'ammoniac n_0 contenue dans le volume gazeux v.

Données utiles $v = 2{,}4 \times 10^{-1}$ L ; $V_m = 24{,}0$ L · mol^{-1}

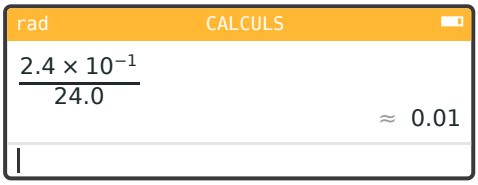
Pour un gaz : $n_0 = \dfrac{v}{V_m}$

$$n_0 = \frac{2{,}4 \times 10^{-1}}{24{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Utiliser $n = \dfrac{m}{M}$ ou $n = c \times V$: pour un gaz dont on connaît le volume, c'est le volume molaire qui donne la quantité de matière.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Rappeler la définition d'une base selon Brönsted.

Une base selon Brönsted est une espèce chimique capable de capter un ion hydrogène H^+ (un proton).

COMPRENDRE
À l'inverse, un acide est une espèce capable de céder un ion H^+. L'ammoniac NH_3 est la base du couple NH_4^+ / NH_3.

2.2.2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'ammoniac avec l'eau.

L'ammoniac, base du couple NH_4^+ / NH_3, capte un ion H^+ cédé par l'eau, acide du couple H_2O / HO^-.

$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$

MÉTHODE
Vérifier l'équation : conservation des éléments (1 N, 5 H, 1 O de chaque côté) et de la charge (0 à gauche, $+1 - 1 = 0$ à droite).

2.2.3 Calculer la quantité de matière d'ions hydroxyde présente dans la solution S.

Données utiles pH $= 10{,}6$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $V_S = 1{,}0$ L

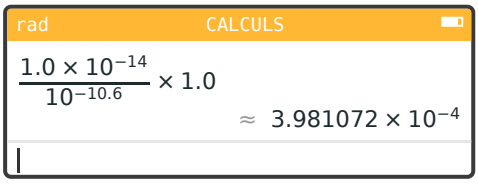
$[H_3O^+]_{eq} = 10^{-\text{pH}}$ et $K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$, donc $[HO^-]_{eq} = \dfrac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$.

$$n(HO^-)_{eq} = [HO^-]_{eq} \times V_S = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \times V_S = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-10{,}6}} \times 1{,}0$$

$n(HO^-)_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Calculer $10^{-10{,}6} = 2{,}5 \times 10^{-11}$ mol · L^{-1} et s'arrêter là : c'est la concentration en ions oxonium, pas en ions hydroxyde.

À LA CALCULATRICE



2.2.4 La transformation associée à la réaction écrite en 2.2.2 est-elle totale ? Justifier.

Données utiles $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.1) ; $n(\mathrm{HO^-})_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.2.3)

L'eau est en excès : si la transformation était totale, tout l'ammoniac réagirait et $x_{max} = n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

D'après l'équation, $x_f = n(\mathrm{HO^-})_{eq} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

$\tau = 4{,}0\,\% \ll 1$: la transformation n'est pas totale, elle est très limitée.

COMPRENDRE
Seulement 4 % des molécules d'ammoniac ont réagi avec l'eau : l'ammoniac est une base faible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{4.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-2}}$

$\approx$ 0.04

2.3.1 Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction 2.2.2 et déterminer sa valeur.

Données utiles $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.1) ; $[\mathrm{HO^-}]_{eq} = 10^{-3{,}4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.2.3) ; $V_S = 1{,}0$ L

L'eau est le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression :

$$K = \frac{[\mathrm{NH_4^+}]_{eq} \times [\mathrm{HO^-}]_{eq}}{[\mathrm{NH_3}]_{eq}}$$

D'après l'équation, il se forme autant d'ions ammonium que d'ions hydroxyde : $[\mathrm{NH_4^+}]_{eq} = [\mathrm{HO^-}]_{eq} = \dfrac{K_e}{10^{-\mathrm{pH}}} = 10^{-3{,}4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

L'ammoniac restant : $[\mathrm{NH_3}]_{eq} = \dfrac{n_0 - n(\mathrm{HO^-})_{eq}}{V_S} = \dfrac{n_0}{V_S} - [\mathrm{HO^-}]_{eq}$.

$$K = \frac{[\mathrm{HO^-}]_{eq}^2}{\frac{n_0}{V_S} - [\mathrm{HO^-}]_{eq}} = \frac{\left(10^{-3{,}4}\right)^2}{1{,}0 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}4}}$$

$K = 1{,}7 \times 10^{-5}$

PIÈGE
Prendre $[\mathrm{NH_3}]_{eq} = \dfrac{n_0}{V_S}$ sans retrancher l'ammoniac qui a réagi, ou oublier le carré au numérateur.

COMPRENDRE
K est très inférieure à 1 : cela confirme que la transformation est très limitée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{\left(10^{-3.4}\right)^2}{1.0 \times 10^{-2} - 10^{-3.4}}$

$\approx$ 1.650605×10^{-5}

2.3.2 En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $\mathrm{NH_4^+}$ / $\mathrm{NH_3}$.

Données utiles $K = 1{,}65 \times 10^{-5}$ (2.3.1, valeur non arrondie) ; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$

K_a est la constante d'équilibre de la réaction $\mathrm{NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$:

$$K_a = \frac{[\mathrm{NH_3}]_{eq} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{eq}}{[\mathrm{NH_4^+}]_{eq}}$$

On forme le produit $K_a \times K$: les concentrations en ammoniac et en ion ammonium se simplifient.

$$K_a \times K = [\mathrm{H_3O^+}]_{eq} \times [\mathrm{HO^-}]_{eq} = K_e \quad \text{donc} \quad K_a = \frac{K_e}{K}$$

$$K_a = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}65 \times 10^{-5}}$$

$K_a = 6{,}1 \times 10^{-10}$

PIÈGE
Calculer avec K arrondie à $1{,}7 \times 10^{-5}$ donne $5{,}9 \times 10^{-10}$: garder un chiffre de plus dans les calculs intermédiaires.

COMPRENDRE
Vérification : $\mathrm{p}K_a = -\log K_a = 9{,}2$, la valeur donnée dans la partie 3.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.0 \times 10^{-14}}{1.65 \times 10^{-5}}$

$\approx$ 6.060606×10^{-10}

3.1.1 Donner l'expression littérale puis calculer le quotient de réaction du système dans l'état d'équilibre, $Q_{r,eq}$.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a1}(CH_3CO_2H\ /\ CH_3CO_2^-) = 4{,}8$; $\mathrm{p}K_{a2}(NH_4^+\ /\ NH_3) = 9{,}2$

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq} \times [NH_3]_{eq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{eq}$ pour faire apparaître les constantes d'acidité des deux couples :

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}\,[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq}} \times \frac{[NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}\,[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

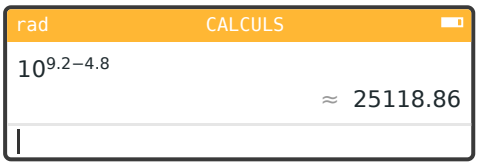
$$Q_{r,eq} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4}$$

$Q_{r,eq} = 2{,}5 \times 10^4$

COMPRENDRE
À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : il ne dépend pas des quantités introduites.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide d'un couple 1 et la base d'un couple 2 : $K = 10^{\mathrm{p}K_{a2} - \mathrm{p}K_{a1}}$. Elle est grande si l'acide qui réagit a le plus petit $\mathrm{p}K_a$.

À LA CALCULATRICE



3.1.2 Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial, $Q_{r,i}$? Le comparer à $Q_{r,eq}$ et conclure sur l'évolution du système.

Données utiles $Q_{r,eq} = 2{,}5 \times 10^4$ (3.1.1)

Dans l'état initial, on néglige la présence des ions éthanoate et ammonium : $[CH_3CO_2^-]_i = [NH_4^+]_i = 0$. Le numérateur du quotient est nul, donc $Q_{r,i} = 0$.

$Q_{r,i} = 0 < Q_{r,eq}$: le système évolue dans le sens direct de l'équation 1 (formation des ions éthanoate et ammonium).

MÉTHODE
Critère d'évolution : si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre.

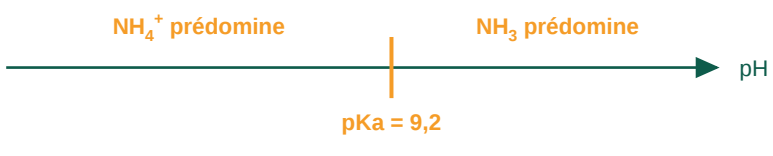
3.2.1 Pour le couple $NH_4^+\ /\ NH_3$, tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

Données utiles $\mathrm{p}K_a(NH_4^+\ /\ NH_3) = 9{,}2$

La frontière est placée à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = 9{,}2$. L'acide prédomine du côté des pH plus faibles, la base du côté des pH plus élevés.

NH_4^+ prédomine pour $\mathrm{pH} < 9{,}2$; NH_3 prédomine pour $\mathrm{pH} > 9{,}2$.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide du couple, NH_4^+, est toujours du côté des petits pH.



3.2.1 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

3.2.2 En déduire la relation entre $[NH_3]_{eq}$ et $[NH_4^+]_{eq}$ dans le mélange étudié.

Données utiles pH du mélange à l'équilibre : 9,2

Le pH du mélange vaut 9,2 : il est égal au pK_a du couple. On se trouve exactement sur la frontière du diagramme, aucune des deux espèces ne prédomine.

$$[NH_3]_{eq} = [NH_4^+]_{eq}$$

COMPRENDRE

Cela se retrouve avec $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$: si $pH = pK_a$, le logarithme est nul, donc le rapport vaut 1.

3.3 Donner, en la justifiant, la relation entre $[NH_4^+]_{eq}$ et $[CH_3CO_2^-]_{eq}$.

Ces deux ions sont absents dans l'état initial. D'après l'équation 1, chaque fois qu'un ion éthanoate se forme, un ion ammonium se forme aussi : leurs quantités sont égales à l'avancement x_{eq}. Ils occupent le même volume $V_A + V_B$.

$$[NH_4^+]_{eq} = [CH_3CO_2^-]_{eq}$$

3.4.1 En déduire la quantité de matière des espèces NH_4^+, $CH_3CO_2^-$, NH_3 et CH_3COOH présentes dans le mélange à l'équilibre.

Données utiles $[NH_4^+]_{eq} = 7{,}1 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_A = 100{,}0$ mL ; $V_B = 40{,}0$ mL ; $c_A = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $Q_{r,eq} = 10^{4,4}$ (3.1.1)

Le volume du mélange est $V_A + V_B = 140{,}0$ mL. D'après 3.2.2 et 3.3, les trois espèces NH_4^+, $CH_3CO_2^-$ et NH_3 ont la même concentration, donc la même quantité de matière :

$$n_{eq} = [NH_4^+]_{eq} \times (V_A + V_B) = 7{,}1 \times 10^{-2} \times 0{,}1400 = 9{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pour l'acide éthanoïque, le tableau d'avancement donne $n(CH_3COOH)_{eq} = c_A V_A - x_{eq}$ avec $x_{eq} = n(NH_4^+)_{eq}$, soit $1{,}0 \times 10^{-2} - 9{,}9 \times 10^{-3}$: cette différence est nulle à la précision des données. Il reste donc très peu d'acide. On l'évalue avec le quotient de réaction, qui se simplifie car $[NH_4^+]_{eq} = [NH_3]_{eq}$:

$$Q_{r,eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} \quad \text{donc} \quad [CH_3COOH]_{eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{Q_{r,eq}}$$

$$n(CH_3COOH)_{eq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{eq}}{Q_{r,eq}} \times (V_A + V_B)$$

$$n(CH_3COOH)_{eq} = \frac{7{,}1 \times 10^{-2}}{10^{4,4}} \times 140{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

NH_4^+, $CH_3CO_2^-$ et NH_3 : $9{,}9 \times 10^{-3}$ mol chacun ; CH_3COOH : $4{,}0 \times 10^{-7}$ mol, quantité négligeable.

PIÈGE

Multiplier la concentration par V_A ou V_B seul : à l'équilibre, les espèces sont dans le mélange, de volume $V_A + V_B$ à convertir en litres.

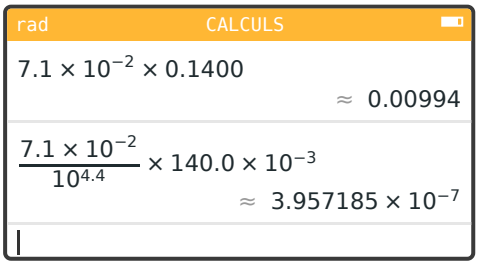
COMPRENDRE

Une soustraction de deux valeurs très proches, connues à deux chiffres significatifs, ne donne aucun chiffre fiable. Répondre « environ 0 mol » est acceptable ; le quotient de réaction donne l'ordre de grandeur.

COMPRENDRE

Contrôle par le tableau : $n(NH_3)_{eq} = c_B V_B - x_{eq} = 2{,}0 \times 10^{-2} - 9{,}9 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol, valeur compatible avec $9{,}9 \times 10^{-3}$ mol.

À LA CALCULATRICE



3.4.2 La transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac, modélisée par l'équation 1, est-elle totale ?

Données utiles $n_i(CH_3COOH) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $n_i(NH_3) = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $x_{eq} = 9{,}9 \times 10^{-3}$ mol (3.4.1)

Quantités initiales : $n_i(CH_3COOH) = c_A V_A = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(NH_3) = c_B V_B = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol. L'acide éthanoïque est le réactif limitant : $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{9{,}9 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}99 \approx 1$$

L'acide éthanoïque a pratiquement disparu : il n'en reste que $4{,}0 \times 10^{-7}$ mol.

$\tau \approx 1$: la transformation peut être considérée comme totale.

COMPRENDRE

Ce résultat était prévisible : la constante d'équilibre $K = 2{,}5 \times 10^4$ est supérieure à 10^4, valeur à partir de laquelle on considère usuellement une transformation comme totale.

À LA CALCULATRICE

