Programme de colle n°1
Semaine du 15 septembre

Description d'un système physique

Cours et exercices

— Système physico-chimique, notion de phase
— Etat d'un système, grandeurs d'état extensive ou intensive
— Mélanges, fraction molaire & massique
— Échanges avec l'extérieur : énergie ou matière
— Travail, transfert thermique
— Système ouvert, fermé, calorifugé, isolé.
— Les états de la matière : solide, liquide gaz. Description microscopique.
— Gaz parfait, hypothèses associées, mélange de gaz parfait, loi de Dalton.
— Liquide incompressible, mélange, solution, miscibilité.
— Solide amorphe, cristallin, semi-cristallin, formes allotropiques.

Etude d'une réaction chimique

Cours uniquement

— Notion d'activité : gaz, solvant, soluté ou solide
— Transformation chimique, réaction chimique et équation chimique
— Équation d'une équation chimique
— Avancement molaire ou volumique, tableau d'avancement, taux d'avancement
— Proportions équimolaires et stœchiométriques
— Fin d'une réaction : équilibre dynamique, rupture d'équilibre
— Quotient de réaction : définition et expression
— Constante de réaction : Pas de définition exacte, exemples de valeurs
— Opérations sur les réactions chimique et lien avec les constantes
— Réaction quantitatives, peu avancées, équilibrée et totales
— Prévision du sens d'évolution d'un système

Questions de colle - Programme n°1
Semaine du 15 septembre

Jeremy Luccioni

1 Description d'un système physique

1.1 Questions de cours

Question 1 : Définir ce qu'est un système physico-chimique et une phase. Donner un exemple.

Réponse : Un système est un ensemble d'espèces chimiques qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur.

Une phase est un volume de l'espace dans lequel les grandeurs d'état sont des fonctions continues de l'espace.

Exemple : Un mélange eau-huile constitue un système à deux phases (phase aqueuse et phase organique).

Question 2 : Définir les grandeurs d'état extensives et intensives. Donner trois exemples de chaque.

Réponse :

— Une grandeur d'état extensive est une grandeur d'état qui dépend de la taille du système.

— Une grandeur d'état intensive est une grandeur d'état qui ne dépend pas de la taille du système.

Exemples :

— Extensives : quantité de matière (n), volume (V), masse (m)

— Intensives : pression (P), température (T), concentration (C)

Question 3 : Définir les fractions molaire et massique. Quelle relation vérifient-elles ?

Réponse :

— Fraction molaire de l'espèce i : $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$

— Fraction massique de l'espèce i : $\omega_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$

Relations : $\sum_i x_i = 1$ et $\sum_i \omega_i = 1$

Question 4 : Définir et différencier les différents types de systèmes selon leurs échanges avec l'extérieur.

Réponse :

— **Fermé :** Il n'y a aucun échange de matière avec l'extérieur.

— **Ouvert :** Il peut y avoir des échanges de matière et/ou d'énergie avec l'extérieur.

— **Calorifugé :** Il n'y a aucun transfert d'énergie thermique avec l'extérieur.

— **Isolé :** Il n'y a aucun transfert d'énergie (ni thermique ni travail) avec l'extérieur.

Remarques : Isolé implique calorifugé et fermé. Calorifugé implique fermé.

Question 5 : Décrire les états de la matière (solide, liquide, gaz) d'un point de vue microscopique.

Réponse :

— **Gaz :** Les entités ont très peu d'interactions les unes avec les autres. Elles sont très mobiles. État le plus désordonné et le moins compact.

— **Liquide :** Les entités possèdent des interactions entre elles mais restent mobiles. État moyennement désordonné.

— **Solide :** Les entités possèdent des interactions fortes entre elles et sont peu mobiles. Peut être ordonné ou non.

Question 6 : Énoncer les hypothèses du modèle du gaz parfait et donner son équation d'état.
Réponse : Hypothèses :
— Les entités dans le gaz sont considérées sans volume.
— Les entités dans le gaz sont considérées comme n'ayant aucune interaction entre elles.
Équation d'état : $PV = nRT$
avec P en Pa, V en m^3, n en mol, T en K, et $R = 8{,}314$ J·mol^{-1}·K^{-1}.

Question 7 : Énoncer la loi de Dalton et définir la pression partielle.
Réponse : Pression partielle : On appelle pression partielle du gaz i dans un mélange la pression qu'il exercerait s'il était seul dans le contenant.
Pour un gaz parfait : $P_i = x_i \times P$
Loi de Dalton : $P_{tot} = \sum_i P_i$
Cette loi n'est applicable rigoureusement qu'aux gaz parfaits.

Question 8 : Définir la miscibilité et donner un exemple de mélange miscible et non miscible.
Réponse : Deux liquides qui se mélangent sont dits miscibles.
Exemples :
— Miscibles : eau et éthanol
— Non miscibles : eau et huile (formation de deux phases)
De manière générale, il y aura au plus deux phases liquides : une phase dite aqueuse et une phase dite organique.

Question 9 : Différencier les solides amorphe, cristallin et semi-cristallin.
Réponse :
— **Solide amorphe :** Les entités ne possèdent aucune structure particulière. Aucune organisation à grande échelle. État désorganisé (ex : précipités).
— **Solide cristallin :** Entités ordonnées à grande échelle au niveau microscopique. Organisation due aux interactions entre les entités (ex : diamant, sel).
— **Solide semi-cristallin :** L'organisation microscopique n'est pas répandue sur tout le solide mais seulement dans des zones bien définies, séparées par des zones amorphes.

Question 10 : Définir les formes allotropiques et donner un exemple.
Réponse : Les différentes formes allotropiques d'une entité sont les différentes organisations qu'elle peut adopter en s'agrégeant.
Il s'agit d'avoir la même brique de base mais de l'empiler différemment, donnant des cristaux différents avec des propriétés physiques fondamentalement différentes.
Exemple : Le carbone possède deux formes allotropiques très connues : le graphite et le diamant. Ces deux formes sont constituées à 100% de carbone mais leur organisation diffère grandement, donnant des propriétés macroscopiques très différentes.

2 Étude d'une réaction chimique - Cours uniquement

Question 11 : Définir l'activité chimique pour les différentes phases (gaz, solvant, soluté, solide).

Réponse : L'activité chimique de l'espèce i, notée a_i, caractérise la disponibilité de cette espèce pour réagir. C'est une grandeur sans dimension.

— **Gaz parfait pur :** $a_i = \frac{P}{P^o}$ avec $P^o = 1$ bar
— **Gaz parfait dans un mélange :** $a_i = \frac{P_i}{P^o}$ avec $P^o = 1$ bar
— **Solvant :** $a_{solvant} = 1$
— **Soluté :** $a_i = \frac{C_i}{C^o}$ avec $C^o = 1$ mol·L^{-1}
— **Solide :** $a_i = 1$

Question 12 : Définir le quotient de réaction et donner son expression générale.

Réponse : On appelle quotient de réaction et on note Q_r la grandeur :

$$Q_r = \frac{\prod_{i\in\text{produits}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{j\in\text{réactifs}} a_j^{\nu_j}}$$

Ce quotient n'a pas d'unité et est défini à tout moment de la réaction : état initial, en cours ou état final.

Question 13 : Définir l'avancement molaire et volumique d'une réaction.

Réponse : Avancement molaire : On note ξ la grandeur définie pour n'importe quel réactif ou produit i de coefficient stœchiométrique ν_i :

$$\xi = \frac{|n_{A_i} - n_{A_i,o}|}{\nu_i}$$

Avancement volumique : Si on note V le volume du système :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

ξ est une grandeur positive, unique pour la réaction.

Question 14 : Définir les proportions équimolaires et stœchiométriques.

Réponse : Quantités équimolaires : Les réactifs sont introduits en quantité équimolaire lorsqu'il y a initialement la même quantité de matière pour tous les réactifs : $\exists n, \forall i, n_i = n$

Proportions stœchiométriques : Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques si : $\forall i, n_{i,o} - \nu_i \times \xi_{max} = 0$

Cela équivaut à : $\exists n, \forall i, \frac{n_i}{\nu_i} = n$

Question 15 : Définir l'équilibre dynamique et la rupture d'équilibre.

Réponse : Équilibre dynamique : Lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement alors qu'il y a présence de toutes les espèces de la réaction, il est dit à l'équilibre thermodynamique. D'un point de vue microscopique, la transformation a toujours lieu mais la réaction opposée a également lieu à la même vitesse. L'avancement est noté ξ_f.

Rupture d'équilibre : La réaction est dite totale si l'état d'équilibre n'a pas été atteint par manque d'un ou plusieurs réactif(s). Il y a rupture d'équilibre. L'avancement est noté ξ_{max}.

Question 16 : Définir la constante de réaction et ses propriétés.

Réponse : La constante thermodynamique de réaction est une grandeur strictement positive sans dimension qui indique si une réaction chimique est favorable ou défavorable. Elle ne dépend que de la température. On la note K^o.

Loi d'action des masses : À l'équilibre, $Q_r^{eq} = K^o$

Opérations sur les constantes :

— Réaction inverse : $K^o_{-1} = \frac{1}{K^o_1}$

— Addition de réactions : $K^o_{(1+2)} = K^o_{(1)} \times K^o_{(2)}$

Question 17 : Classifier les réactions selon leur constante et prévoir le sens d'évolution.
Réponse : Classification :
— Réaction quantitative si $K^o > 10^4$
— Réaction équilibrée si $10^{-4} < K^o < 10^4$
— Réaction peu avancée si $K^o < 10^{-4}$
Sens d'évolution :
— Si $Q^i_r < K^o$: réaction dans le sens direct
— Si $Q^i_r > K^o$: réaction dans le sens inverse
— Si $Q^i_r = K^o$: système à l'équilibre

2.1 Questions d'application

Question 18 : Soit la réaction : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$
Dresser le tableau d'avancement et exprimer le quotient de réaction en fonction des pressions partielles.

Question 19 : On mélange 2 mol de N_2 et 5 mol de H_2. Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal pour la synthèse de l'ammoniac NH_3.

Question 20 : Calculer la fraction molaire de chaque gaz dans un mélange contenant 0,3 mol de CO_2, 0,5 mol de N_2 et 0,2 mol de O_2.

3 Exercices

Données :
— Masses molaires atomiques : H = 1,0 g·mol^{-1}, C = 12,0 g·mol^{-1}, O = 16,0 g·mol^{-1}, Na = 23,0 g·mol^{-1}, Cl = 35,5 g·mol^{-1}
— Masses volumiques à 20°C : $\rho_{\text{eau}} = 1,00$ g·mL^{-1}, $\rho_{\text{glycérol}} = 1,26$ g·mL^{-1}
— Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}
— 1 bar = 10^5 Pa

3.1 Exercices de difficulté normale

Exercice 1 : Composition d'un parfum
Un parfum artisanal est constitué de 65,0 mL d'éthanol (C_2H_5OH, $\rho = 0,789$ g·mL^{-1}), 20,0 mL de glycérol ($C_3H_8O_3$, $\rho = 1,26$ g·mL^{-1}) et 15,0 mL d'eau.

1) Déterminer la masse totale du parfum.
2) Calculer les fractions massiques de chaque composant.
3) Calculer les fractions molaires de chaque composant.

Exercice 2 : Mélange gazeux dans une bombonne de plongée
Une bombonne de plongée de 12,0 L contient un mélange gazeux à 25°C sous 200 bar. Ce mélange est constitué de 21% de dioxygène O_2 et 79% de diazote N_2 (en fraction molaire).

1) Calculer les pressions partielles de chaque gaz.
2) Déterminer les quantités de matière de O_2 et N_2 dans la bombonne.
3) Calculer les masses de chaque gaz présent.

Exercice 3 : Solution saline médicale
On prépare 500 mL d'une solution saline isotonique en dissolvant 4,50 g de chlorure de sodium NaCl dans de l'eau distillée.

1) Calculer la concentration molaire en NaCl de cette solution.
2) En considérant la dissociation totale du sel, déterminer les concentrations en ions Na^+ et Cl^-.
3) Calculer la fraction molaire de NaCl dans cette solution (densité de la solution = 1,02).

3.2 Exercices d'approfondissement

Exercice 4 : Analyse de l'air atmosphérique

On analyse un échantillon d'air prélevé à 15°C sous 1,013 bar. Cet air contient en fraction molaire : 78,1% de N_2, 20,9% de O_2, 0,93% d'argon Ar et 0,07% de CO_2.

1) Dans un volume de 1,00 m^3 d'air, calculer les volumes partiels de chaque gaz dans les conditions normales de température et pression (0°C, 1,013 bar et $V_m = 22,4$ L·mol^{-1} qu'on va considérer indépendant de la température).
2) Un athlète inhale 2,5 L d'air par minute. Calculer la masse de dioxygène qu'il absorbe en 1 heure, sachant que l'air expiré ne contient plus que 16% de O_2.
3) Déterminer la masse volumique de l'air dans les conditions données.

Exercice 5 : Solution tampon phosphate

On souhaite préparer 250 mL d'une solution tampon en mélangeant une solution de dihydrogénophosphate de sodium NaH_2PO_4 à 0,150 mol·L^{-1} et une solution d'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 à 0,100 mol·L^{-1}.

Pour obtenir un pH optimal, on mélange 150 mL de la première solution avec 100 mL de la seconde.

1) Calculer les concentrations finales de chaque espèce phosphatée dans la solution tampon.
2) Déterminer la concentration totale en ions sodium Na^+.
3) Si la densité de la solution finale vaut 1,05, calculer les fractions molaires de tous les constituants (en considérant $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, Na^+ et H_2O).

4 Corrections des exercices

4.1 Correction Exercice 1 : Composition d'un parfum

1) Masse totale du parfum :
$m_{\text{éthanol}} = 65,0 \times 0,789 = 51,3$ g
$m_{\text{glycérol}} = 20,0 \times 1,26 = 25,2$ g
$m_{\text{eau}} = 15,0 \times 1,00 = 15,0$ g
$m_{\text{totale}} = 51,3 + 25,2 + 15,0 = 91,5$ g
2) Fractions massiques :
$\omega_{\text{éthanol}} = \frac{51,3}{91,5} = 0,561$
$\omega_{\text{glycérol}} = \frac{25,2}{91,5} = 0,275$
$\omega_{\text{eau}} = \frac{15,0}{91,5} = 0,164$
3) Fractions molaires :
$M_{C_2H_5OH} = 2 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0 = 46,0$ g·mol^{-1}
$M_{C_3H_8O_3} = 3 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 3 \times 16,0 = 92,0$ g·mol^{-1}
$M_{H_2O} = 2 \times 1,0 + 16,0 = 18,0$ g·mol^{-1}
$n_{\text{éthanol}} = \frac{51,3}{46,0} = 1,12$ mol
$n_{\text{glycérol}} = \frac{25,2}{92,0} = 0,274$ mol
$n_{\text{eau}} = \frac{15,0}{18,0} = 0,833$ mol
$n_{\text{totale}} = 1,12 + 0,274 + 0,833 = 2,23$ mol
$x_{\text{éthanol}} = \frac{1,12}{2,23} = 0,502$
$x_{\text{glycérol}} = \frac{0,274}{2,23} = 0,123$
$x_{\text{eau}} = \frac{0,833}{2,23} = 0,374$

4.2 Correction Exercice 2 : Mélange gazeux dans une bombonne

1) Pressions partielles :
$P_{O_2} = x_{O_2} \times P_{\text{totale}} = 0,21 \times 200 = 42,0$ bar
$P_{N_2} = x_{N_2} \times P_{\text{totale}} = 0,79 \times 200 = 158$ bar
2) Quantités de matière :
$PV = n_{\text{totale}}RT$ donc $n_{\text{totale}} = \frac{PV}{RT} = \frac{200 \times 10^5 \times 12,0 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298} = 96,7$ mol
$n_{O_2} = 0,21 \times 96,7 = 20,3$ mol
$n_{N_2} = 0,79 \times 96,7 = 76,4$ mol
3) Masses :
$m_{O_2} = 20,3 \times 32,0 = 650$ g
$m_{N_2} = 76,4 \times 28,0 = 2140$ g

4.3 Correction Exercice 3 : Solution saline médicale

1) Concentration molaire en NaCl :
$M_{NaCl} = 23,0 + 35,5 = 58,5$ g·mol^{-1}
$n_{NaCl} = \frac{4,50}{58,5} = 0,0769$ mol
$[NaCl] = \frac{0,0769}{0,500} = 0,154$ mol·L^{-1}
2) Concentrations ioniques :
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
$[Na^+] = [Cl^-] = [NaCl] = 0,154$ mol·L^{-1}
3) Fraction molaire de NaCl :
Masse de la solution $= 500 \times 1,02 = 510$ g
Masse d'eau $= 510 - 4,50 = 505,5$ g
$n_{H_2O} = \frac{505,5}{18,0} = 28,1$ mol
$n_{\text{totale}} = 0,0769 + 28,1 = 28,2$ mol
$x_{NaCl} = \frac{0,0769}{28,2} = 0,00273$

4.4 Correction Exercice 4 : Analyse de l'air atmosphérique

1) Volumes partiels à CNTP :
À 0°C et 1,013 bar, $V_m = 22,4$ L·mol^{-1}
Dans 1,00 m^3 d'air à 15°C : $n_{\text{totale}} = \frac{PV}{RT} = \frac{101300\times1,00}{8,314\times288} = 42,3$ mol
$V_{N_2} = 0,781 \times 42,3 \times 22,4 = 739$ L
$V_{O_2} = 0,209 \times 42,3 \times 22,4 = 198$ L
$V_{Ar} = 0,0093 \times 42,3 \times 22,4 = 8,8$ L
$V_{CO_2} = 0,0007 \times 42,3 \times 22,4 = 0,66$ L
2) Masse de O_2 absorbée :
Débit molaire d'air inspiré $= \frac{2,5\times10^{-3}}{22,4\times10^{-3}} \times \frac{273}{288} = 0,106$ mol·min^{-1}
O_2 inspiré par minute $= 0,106 \times 0,209 = 0,0221$ mol·min^{-1}
O_2 expiré par minute $= 0,106 \times 0,16 = 0,0170$ mol·min^{-1}
O_2 absorbé par minute $= 0,0221 - 0,0170 = 0,0051$ mol·min^{-1}
En 1 heure : $0,0051 \times 60 = 0,306$ mol
Masse $= 0,306 \times 32,0 = 9,8$ g
3) Masse volumique de l'air :
$M_{\text{air}} = 0,781 \times 28,0 + 0,209 \times 32,0 + 0,0093 \times 39,9 + 0,0007 \times 44,0 = 28,9$ g·mol^{-1}
$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{101300\times28,9\times10^{-3}}{8,314\times288} = 1,22$ kg·m^{-3}

4.5 Correction Exercice 5 : Solution tampon phosphate

1) Concentrations finales :
Volume final $= 150 + 100 = 250$ mL
$[H_2PO_4^-] = \frac{0,150\times150}{250} = 0,0900$ mol·L^{-1}
$[HPO_4^{2-}] = \frac{0,100\times100}{250} = 0,0400$ mol·L^{-1}
2) Concentration en Na^+ :
De NaH_2PO_4 : $0,0900$ mol·L^{-1}
De Na_2HPO_4 : $2 \times 0,0400 = 0,0800$ mol·L^{-1}
$[Na^+] = 0,0900 + 0,0800 = 0,170$ mol·L^{-1}
3) Fractions molaires :
Masse de la solution $= 250 \times 1,05 = 262,5$ g
Masse des solutés $= 0,0225 \times 120 + 0,0100 \times 142 = 4,12$ g
Masse d'eau $= 262,5 - 4,12 = 258,4$ g
$n_{H_2O} = \frac{258,4}{18,0} = 14,4$ mol
$n_{\text{totale}} = 0,0225 + 0,0100 + 0,0425 + 14,4 = 14,5$ mol
$x_{H_2PO_4^-} = \frac{0,0225}{14,5} = 0,00155$
$x_{HPO_4^{2-}} = \frac{0,0100}{14,5} = 0,000690$
$x_{Na^+} = \frac{0,0425}{14,5} = 0,00293$
$x_{H_2O} = \frac{14,4}{14,5} = 0,993$