

2008 Amérique du nord Exercice n°1 : RÉACTIONS TOTALES ? (7 points)
Correction © <http://labolycee.org>

1. L'ammoniac

1.1. $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$, avec x_f : avancement final de la réaction (lorsque l'état final d'équilibre est atteint) et x_{\max} l'avancement maximal (avancement si la transformation chimique est totale).

1.2. $\tau < 1$, la réaction n'est donc **pas totale**, elle est limitée.

1.3. Équation de la réaction		$\text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{H}_{2(g)}$	=	$2 \text{NH}_{3(g)}$
État	Avancement	n(N ₂) en mol		n(H ₂) en mol		n(NH ₃) en mol
Initial	0	$1,0 \cdot 10^2$		$3,0 \cdot 10^2$		0
En cours	x	$1,0 \cdot 10^2 - x$		$3,0 \cdot 10^2 - 3x$		2x
Final	x_f	$1,0 \cdot 10^2 - x_f$		$3,0 \cdot 10^2 - 3x_f$		$2x_f$

D'après le 1.1. on a $x_f = \tau \cdot x_{\max}$.

Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, si la transformation est totale, ils sont totalement consommés, donc $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^2$ mol.

Il vient $x_f = 0,70 \times 1,0 \times 10^2 = 70$ mol

La composition finale du mélange est donc : $n(\text{N}_2) = 1,0 \times 10^2 - 70 = 30$ mol

$n(\text{H}_2) = 3,0 \times 10^2 - 3 \times 70 = 90$ mol

$n(\text{NH}_3) = 2 \times 70 = 1,4 \times 10^2$ mol

1.4. D'un point de vue microscopique une température élevée permet d'augmenter la vitesse des molécules. Dès lors, les chocs entre les molécules sont plus nombreux et leur efficacité est plus importante. Ainsi la vitesse de la réaction augmente.

1.5. Le catalyseur permet également d'augmenter la vitesse de réaction.

2. La solution aqueuse d'ammoniac

2.1. $n_0 = \frac{v}{V_m}$ donc $n_0 = \frac{2,4 \times 10^{-1}}{24,0} = 1,0 \times 10^{-2}$ mol d'ammoniac dissous initialement.

2.2.1. Une base selon Bronsted est une espèce chimique capable de capter un proton H⁺.

2.2.2. $\text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

2.2.3. $n(\text{HO}^-_{(aq)})_{\text{éq}} = [\text{HO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot V_S$

D'autre part $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}}$

$$K_e = 10^{-\text{pH}} \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}$$

$$\text{donc } [\text{HO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\text{Soit } n(\text{HO}^-_{(aq)}) = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \cdot V_S$$

$n(\text{HO}^-_{(aq)})_{\text{éq}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-10,6}} \times 1,0 = 4,0 \times 10^{-4}$ mol présente dans la solution S.

2.2.4. Si la transformation chimique associée à la réaction dont l'équation a été écrite en 2.2.2. était totale, il se formerait $n_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol d'anions hydroxyde. Or il ne s'en forme que $4,0 \times 10^{-4}$ mol. La réaction **n'est pas totale**, elle est très limitée.

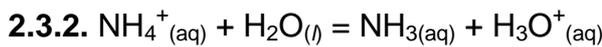
$$2.3.1. K = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

D'après l'équation chimique $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ et d'après 2.2.3. $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$

$$\text{De plus } [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = \frac{n_0 - n(\text{HO}^-)_{\text{éq}}}{V_s} = \frac{n_0 - \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \cdot V_s}{V_s} = \frac{n_0}{V_s} - \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

Il vient
$$K = \frac{\left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}\right)^2}{\frac{n_0}{V_s} - \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}}$$

$$K = \frac{\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-10,6}}\right)^2}{\frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} - \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-10,6}}} = \frac{(10^{-3,4})^2}{1,0 \times 10^{-2} - 10^{-3,4}} = 1,7 \times 10^{-5}$$



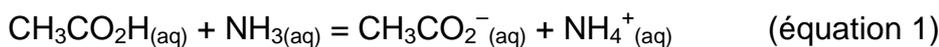
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}, \text{ en multipliant } K_a \text{ par } \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{K}$$

$$K_a = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,7 \times 10^{-5}} = 6,1 \times 10^{-10} \quad (\text{calcul effectué avec la valeur non arrondie de } K)$$

(Remarque : $\text{p}K_a = -\log K_a$ permet de retrouver la valeur du $\text{p}K_a = 9,2$ donnée ensuite au 3.)

3. Étude d'un mélange d'acide éthanoïque et d'une solution aqueuse d'ammoniac



$$3.1.1. Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \text{ en multipliant par } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}}{K_{A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}} = \frac{10^{-\text{p}K_{A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}}}{10^{-\text{p}K_{A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}}}$$

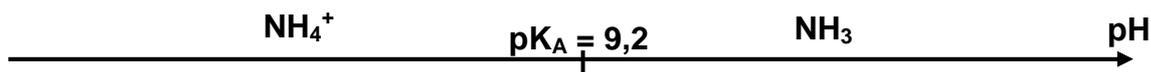
$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4$$

3.1.2. Dans l'état initial, on néglige la présence des ions CH_3CO_2^- et NH_4^+ , il n'y a donc pas de produits encore formés. $Q_{r,i} = 0$

$Q_{r,i} < Q_{r,\text{éq}}$ Le système va évoluer dans le sens direct de la réaction.

3.2. Composition du mélange

3.2.1.



3.2.2. Le pH du mélange est de 9,2 soit égal au pK_A du couple considéré.

On a alors : $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$

3.3. D'après l'équation 1, il se forme une mole d'ions éthanoate pour une mole d'ions ammonium, on a donc : $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$.

3.4.1. D'après 3.2.2. $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ et d'après 3.3. $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$, enfin le texte indique $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Soit $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

donc $n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}}$.

Le volume de la solution est $V_A + V_B$, alors

$n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B)$

$n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}} = 7,1 \cdot 10^{-2} \times 140,0 \times 10^{-3} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$

équation chimique (1)		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{ini}} = c_A \cdot V_A$	$n(\text{NH}_3)_{\text{ini}} = c_B \cdot V_B$	0	0
En cours de transformation	x	$c_A \cdot V_A - x$	$c_B \cdot V_B - x$	x	x
État final	x_f	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = c_A \cdot V_A - x_{\text{éq}}$	$n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = c_B \cdot V_B - x_{\text{éq}}$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}} = x_{\text{éq}}$	$n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B) = x_{\text{éq}}$
État final si totale	x_{max}	$c_A \cdot V_A - x_{\text{max}}$	$c_B \cdot V_B - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{ini}} - n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = c_A \cdot V_A - [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B)$

$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 0,1000 - 7,1 \times 10^{-2} \times 140,0 \times 10^{-3} = 0,010 - 0,00994$

$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

remarque sur les chiffres significatifs : Lors d'une soustraction, le résultat ne peut pas comporter plus de décimales que la donnée la moins précise. On devrait garder trois décimales, on trouverait alors $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = 0,00 \text{ mol}$.

Une autre méthode permet d'accéder à $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}}$ sans rencontrer ce problème de chiffres significatifs. Voir page suivante.

3.4.2. $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{ini}} - x_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}}$

$x_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{ini}} - n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}}$

$x_{\text{éq}} \approx n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{ini}}$

L'acide éthanoïque est totalement consommé, on peut considérer la réaction comme totale.

En cas d'erreur constatée, merci de nous envoyer un courriel à labolycee@labolycee.org

3.4.1. autre méthode pour accéder à $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}}$:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

D'après 3.2.2. $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ et $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \quad \text{soit } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{K}$$

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}}}{V_A + V_B} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{K}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{K} \cdot (V_A + V_B)$$

D'après l'énoncé $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'après 3.1.1. $K = 10^{4,4}$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2}}{10^{4,4}} \times (100,0 + 40,0) \times 10^{-3}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = 3,957 \cdot 10^{-7} \text{ mol} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$