

*Note : n'hésitez pas à me contacter par mail si vous comprenez mal un point.
J'ai mis à chaque fois quelques indices pour éventuellement vous « débloquent »
pour répondre à chaque question.
Si vous bloquez vraiment à une question, essayez de ne le lire et comprendre que
le corrigé de cette question et réfléchissez aux questions qui suivent*

N'oubliez pas l'objectif principal : déterminer la composition du système à l'état final et donc la valeur de l'avancement ξ_{EF} . Pour cela on résout l'équation de Guldberg-Waage en supposant que le système est à l'équilibre à l'EF.

EXEMPLE de la page 20

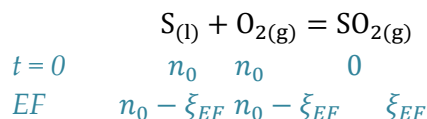
- Déterminer la valeur pression (totale) dans l'enceinte initialement.
- Indice : la loi des Gaz parfaits
- Comment évolue le système ?
- Indice : calculez Q_{r0}
- Déterminer la composition du système à l'état final. Commenter.
- Indice : Appliquer Guldberg-Waage et résoudre l'équation dont l'inconnue est ξ_{EF}
- Comment évolue la pression dans l'enceinte au cours de la transformation ?
- Indice : Etablir l'expression littérale de la pression totale au cours du temps ?

Question 1

- La pression totale s'exprime et se calcule à l'aide la loi des GP
- $P_{\text{tot}}V = n_{\text{tot,gaz}}RT = n_{O_2}RT$ car initialement O_2 est le seul gaz dans l'enceinte.
- Combien vaut n_{O_2} initialement ? Seul indice ; « L'enceinte contient également initialement du dioxygène en proportions stœchiométriques ». Or vu les nombres stœchiométriques des réactifs (1 et 1) on a donc qu'à $t = 0$: $n_{O_2} = n_S = n_0 = 0,20 \text{ mol}$.
- On en déduit : $P_{\text{tot}} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{0,20 \times 8,31 \times 573}{5,0 \times 10^{-3}} = 1,9 \times 10^5 \text{ Pa}$ (attention aux unités)

Question 2

- L'expression du quotient réactionnel $Q_{r0} = \frac{P_{SO_2(0)}}{P_{O_2(0)}} = \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}}$ (la deuxième égalité grâce à la loi des GP appliquée à chacun des gaz ; vérifiez si nécessaire)
- A $t = 0$: $n_{SO_2} = 0$ mol donc $Q_{r0} = 0 <$: le système va donc évoluer en sens direct (on crée du $SO_{2(g)}$) ξ va augmenter et on peut proposer le tableau d'avancement :



Question 3

- On applique la relation de Guldberg-Waage ; $Q_{rEF} = \frac{P_{SO_2(EF)}}{P_{O_2(EF)}} = \frac{n_{SO_2(EF)}}{n_{O_2(EF)}} = \frac{\xi_{EF}}{n_0 - \xi_{EF}} = K$
- On résout l'équation (du 1^{er} degré) on aboutit à : $\xi_{EF} = \frac{K}{K+1} \times n_0$
- Application numérique : votre calculatrice va peut-être afficher : $\xi = 0,20$ mol. Attention si c'était le cas cela voudrait dire que la réaction est totale ? Mais alors les réactifs (donc le dioxygène gaz) auraient disparu ?? Et donc ce cas Guldberg-Waage ne devrait pas être valable ? **Il y a une contradiction apparente.**

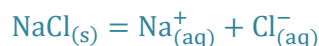
Observons mieux : $\xi_{EF} = \frac{K}{K+1} \times n_0$. Or, $\frac{K}{K+1} < 1$ donc en réalité $\xi_{EF} < n_0$. **Quelle conclusion ?** En fait votre machine à calculer a arrondi le résultat. ξ_{EF} est presque égal à n_0 ($\xi_{EF} \approx 0,20$ mol) et la réaction est presque totale (on dit parfois aussi qu'elle est « **quantitative** »). A l'état final on est toujours à l'équilibre, Guldberg-Waage est bien valable et $n_{SO_2(EF)} = n_{O_2(EF)} = \varepsilon$, il reste un tout petit peu de réactifs.

Question 4

- La pression totale s'exprime et se calcule à l'aide la loi des GP
- $P_{tot} = \frac{n_{tot,gaz}RT}{V} = \frac{(n_{O_2} + n_{SO_2})RT}{V}$ car il y a deux gaz dans l'enceinte.
- Avec le tableau d'avancement à tout instant : $P_{tot} = \frac{(n_0 - \xi + \xi)RT}{V} = \frac{(n_0)RT}{V}$.
- La pression totale P_{tot} est donc constante au cours de la transformation car tous les termes sont constants.
- **Note :** on pouvait s'en douter car d'après l'équation, chaque mole de gaz qui disparaît est remplacée par une autre ; la quantité de gaz est constante

EXEMPLE de la page 21

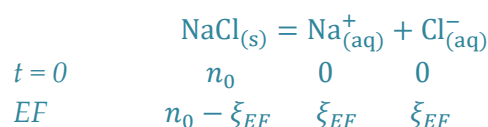
Indice : pour la question, 2 inspirez-vous de la méthode développée dans l'exercice précédent

Question 1

Note : l'eau ne réagit pas, pas d'eau dans l'équation. Mais l'eau apparaît implicitement dans l'équation (indice aqueux) qui montre bien que la transformation consiste à disperser des ions (au départ ces ions sont empilés dans un solide, à la fin ils sont dispersés dans l'eau $\Rightarrow$ revoyez les images du cours à l'échelle moléculaire si nécessaire ?)

Question 2

On écrit le tableau d'avancement. Comme on peut calculer que $Q_{r0} = \frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^+]_0}{C^{\circ 2}} = 0 < K$, le système évolue en sens direct :



Pour déterminer la valeur de ξ_{EF} on applique Guldberg-Waage :

$$Q_{r0} = \frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^+]_0}{C^{\circ 2}} = \frac{\left(\frac{\xi_{EF}}{V}\right)^2}{C^{\circ 2}} = K \Rightarrow \xi_{EF} = \pm \sqrt{K} \times C^{\circ} V = \pm 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Ces valeurs sont-elles « chimiquement acceptables » ? La valeur négative clairement non (on aurait des quantités négatives d'ions à l'état final) mais la valeur positive ne l'est pas non plus car :

$$n_0(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{2,0}{58} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La valeur $\xi_{EF} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ impliquerait une quantité négative de solide à l'EF !

Conclusion ? Aucune solution valable à l'équation de GW donc GW n'est pas valable (notre hypothèse départ était fausse) car il y a rupture d'équilibre. Comme le système évolue en sens direct, c'est le solide qui a totalement disparu (un solide peut disparaître totalement d'un système) et donc $\xi_{EF} = n_0 = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Complément à cet exercice : essayez de répondre à la question suivante : quel résultat si on avait pris au départ 4,0 g de $\text{NaCl}_{(s)}$ (plutôt que 2,0 g) ?

Vérifiez que cette fois on trouve la même valeur $\xi_{EF} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ mais que cette fois elle est acceptable ! A l'état final il reste du solide (ce qui signifie qu'à l'état final tout le solide n'est pas dissous et la solution est « saturée » en solide).

A noter (dans votre cours) : on admet que dans un système seuls les liquides et solides purs peuvent éventuellement disparaître totalement

Complétez votre cours (paragraphe 4.4 page 21)

- Si la constante K est « très grande » (**critère retenu $K > 10^3$**) alors l'avancement devrait être très élevé, la réaction devrait être **presque totale** (on dit aussi « **quantitative** »). Dans le tableau d'avancement on peut remplacer :

$$\xi_{EF} \approx \xi_{\max}$$

La valeur de $\xi_{\max}$ est à déterminer au cas par cas

- Si la constante K est « très faible » (**critère retenu $K < 10^{-3}$**) alors l'avancement devrait être très faible, la réaction devrait être « **très peu avancée** ». Dans le tableau d'avancement on peut remplacer :

$$\xi_{EF} = \varepsilon$$

Attention vérifiez à chaque fois que le résultat est cohérent avec l'hypothèse faite

- Si la constante K est de valeur « moyenne » (**critère $10^{-3} < K < 10^3$**) alors l'avancement va être *a priori* « moyen » et on ne peut pas faire d'hypothèse supplémentaire.

EXEMPLE de la page 22

Objectif : vous allez essayer pour comparer de déterminer la composition à l'état final, soit sans tenir compte de la valeur de K , soit en tenant compte de cette valeur (paragraphe 4.4) pour faire une approximation sur la valeur de $\xi_{(EF)}$.

- Pour cela, en tenant compte de la note ci-dessous, complétez le tableau d'avancement (une ligne EF sans approximation, une ligne EF avec approximation).
- Ecrivez ensuite l'équation de GW dans les deux cas et résolvez.
- Attention si vous avez à résoudre une équation du 2^e degré (ou plus) ne la résolvez pas à la main !
- Regardez les annexes à la fin du cours, je vous y explique comment votre calculatrice peut résoudre une équation du n^e degré.
- A la fin comparez les deux résultats et concluez.

Note : dans un tableau d'avancement en quantités de matière on utilise pour l'avancement à l'EF la notation ξ_{EF} . Ici, comme tous les composés sont des solutés de la même solution de volume constant, on peut utiliser un avancement volumique (en divisant par le volume de la solution). On utilisera la notation : $x_{EF} = \frac{\xi_{EF}}{V}$

Corrigé

On considère la réaction d'équation :

	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	+	$\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{HS}^{-}_{(\text{aq})}$
$t = 0$	0,10		0,60		0
EF (sans approx)	$0,10 - x_{EF}$		$0,60 - x_{EF}$		$2 x_{EF}$
EF (avec approx)	ε		0,50		0,20

$$Q_{r0} = 0 < K \Rightarrow \text{évolution en sens direct}$$

Commentaires sur le tableau

Ligne avec approximation ? vu la valeur de K la réaction devrait être presque totale donc on s'attend à $x_{EF} \approx x_{\max} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$

Attention on ne met pas « 0 » dans cas de H_2S à l'EF car il n'y a pas rupture d'équilibre.

Résolution de Guldberg-Waage avec approximation : vu la valeur de K , la réaction devrait être presque totale (« quantitative ») et l'avancement devrait être presque égal à : $x_{EF} \approx x_{\max} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$

$$Q_{rEF} = \frac{[\text{HS}^{-}]_{EF}^2}{[\text{H}_2\text{S}]_{EF}[\text{S}^{2-}]_{EF}} = \frac{4,0 \times 10^{-2}}{\varepsilon \times 0,50} = K \Rightarrow \varepsilon = 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$$

L'application numérique est très rapide (calcul mental accessible) et on vérifie que notre résultat est cohérent avec l'approximation ($\varepsilon \ll 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ la réaction a bien consommé presque totalement le réactif limitant) !

Résolution de Guldberg-Waage sans approximation :

$$Q_{rEF} = \frac{[\text{HS}^{-}]_{EF}^2}{[\text{H}_2\text{S}]_{EF}[\text{S}^{2-}]_{EF}} = \frac{4x_{EF}^2}{(0,10 - x_{EF})(0,60 - x_{EF})} = K$$

Il faut donc résoudre une équation du 2nd degré (calculatrice ou Python ; **surtout pas à la main**) : c'est faisable, **faites-le avec votre calculatrice pour vous entraîner** (cf. Annexe du chapitre, tout est expliqué) ! Et vérifiez qu'on trouve le même résultat qu'avec l'approximation.

Quelle méthode est la plus rapide/simple ? La première, non ?

Conclusion importante : dès que la valeur de K l'autorise, proposez une approximation sur x_{EF}/ξ_{EF}