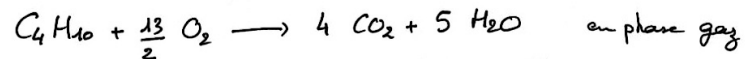


TD Etap 4. Transformations Chimiques

①

Exo 1. Combustion du butane



EC	1	1	0	0
EF	$1-x$	$1 - \frac{13}{2}x$	$4x$	$5x$

x : avancement molaire

a) Si la réaction est totale, on consomme totalement le réactif limitant (ici, O_2). Alors $x = \frac{2}{13} = 0,15 \text{ mol}$

Alors on a

$$\left. \begin{aligned} 1-x &= \frac{11}{13} = 0,85 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10} \\ 4x &= \frac{8}{13} = 0,62 \text{ mol de } \text{CO}_2 \\ 5x &= \frac{10}{13} = 0,77 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O} \end{aligned} \right\} \text{ gazeux}$$

b) On a en tout $\frac{11}{13} + \frac{8}{13} + \frac{10}{13} = \frac{29}{13} = 2,23 \text{ mol de gaz en tout.}$

Volume total: $P_0 K n R T \Leftrightarrow V = \frac{n R T}{P_0} = 0,13 \text{ m}^3$

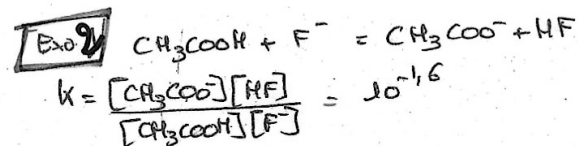
c) Au départ on a 2 mol de gaz. On veut que le nombre de moles de gaz ait augmenté de 10%. On aura alors 2,2 mol de gaz.

$$\hookrightarrow (1-x) + (1 - \frac{13}{2}x) + 4x + 5x = 2,2 \quad \Leftrightarrow 2 + \frac{3}{2}x = 2,2$$

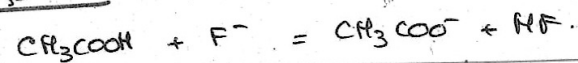
$$\Leftrightarrow x = \frac{0,4}{3} = 0,13 \text{ mol}$$

TD Chap 4. Equilibres chimiques

②



a) $Q_0 = 0 \Rightarrow K > Q_0 \Rightarrow$ réaction en sens direct.



EI	a	a	0	0
EF	$a-x$	$a-x$	x	x

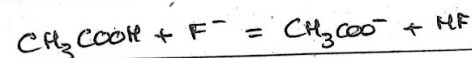
x : avancement de la réaction en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K = \frac{x^2}{(a-x)^2} \Rightarrow \frac{x}{a-x} = \sqrt{K} \Rightarrow x = \frac{\sqrt{K} \cdot a}{1 + \sqrt{K}} = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Composition à l'équilibre:

$$\begin{aligned} [\text{HF}] &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{F}^-] = a - x = 8,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

b) $Q_0 = 1 \Rightarrow Q_0 > K \Rightarrow$ réaction en sens indirect ($y < 0$)



EI	a	a	a	a
EF	$a-y$	$a-y$	$a+y$	$a+y$

$a = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

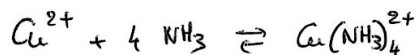
$$K = \left(\frac{a+y}{a-y} \right)^2 \Rightarrow \frac{a+y}{a-y} = \sqrt{K}$$

Rem: on a $(a+y)$ et $(a-y)$ quantités positives, puisque ce sont des concentrations.

$$\Rightarrow y = \frac{(\sqrt{K}-1)}{\sqrt{K}+1} \cdot a = -7,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ou a bien $y < 0$ (sens indirect)

Exo 3. Equilibre de complexation



ET	$C_1 V_1$	$C_0 V_0$	0
EF	$C_1 V_1 - x$	$C_0 V_0 - 4x$	x

$$\text{ou } \begin{cases} C_1 V_1 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ C_0 V_0 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases}$$

$$K = 10^{12,6} \Rightarrow \text{Hypothèse de la réaction quantitative.}$$

Le réactif limitant est Cu^{2+} (car $\frac{C_0 V_0}{4} > C_1 V_1$)

$$\Rightarrow x \simeq C_1 V_1 \simeq 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Alors on aura

$$\begin{cases} [\text{NH}_3] = \frac{C_0 V_0 - 4x}{V_0 + V_1} = 0,38 \text{ mol/L} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \frac{x}{V_0 + V_1} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{C_1 V_1}{V_0 + V_1} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

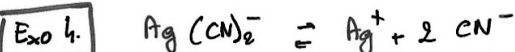
des traces de Cu^{2+} .

Vérification de l'hypothèse.

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \Leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K [\text{NH}_3]^4} = 7,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$\Leftrightarrow n(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}] \cdot V = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$$

On a bien $n(\text{Cu}^{2+}) \ll C_1 V_1$, quasiment tous les Cu^{2+} ont réagi. Hypothèse validée.



$$K_d = 10^{-20,3}$$

ET	0,1	0	0
EF	0,1 - x	x	2x

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \Leftrightarrow K_d = \frac{x(2x)^2}{0,1-x} \Leftrightarrow K_d = \frac{4x^3}{0,1-x}$$

On peut résoudre $4x^3 - K_d(0,1-x) = 0$.

Plus rapidement, comme $K_d \ll 10^{-4}$, la réaction est quasi nulle. Hypothèse : $x \ll 0,1 \text{ mol/L}$

$$\text{Alors } 0,1 - x \simeq 0,1 \Rightarrow K_d = \frac{x(2x)^2}{0,1}$$

$$\Leftrightarrow K_d = 40 x^3$$

$$\Leftrightarrow x = \left(\frac{K_d}{40}\right)^{1/3} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

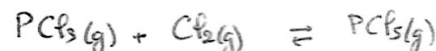
On a bien $x \ll 0,1 \text{ mol/L}$, ce qui valide l'hypothèse.

Composition de la solution

$$\begin{cases} [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \simeq C \\ [\text{Ag}^+] = x \\ [\text{CN}^-] = 2x \\ [\text{K}^+] = C \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \\ [\text{Ag}^+] = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \\ [\text{CN}^-] = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \\ [\text{K}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \end{cases}$$

Exo 5. Equilibre en phase gazeuse avec PCl_5



ET	n_0	n_0	0
EF	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x

x = avancement molaire à l'équilibre

On introduit le taux de conversion de PCl_5 :

$$\alpha = \frac{n(\text{PCl}_3, t) - n(\text{PCl}_3, 0)}{n(\text{PCl}_3, 0)}$$

$$\alpha = \frac{m_0 - (m_0 - x)}{m_0}$$

$$\alpha = \frac{x}{m_0} \Rightarrow x = m_0 \alpha$$

• $K = 0,30$ — ni grande, ni petite.

$$K = \frac{P_{\text{PCl}_5} \cdot P_0}{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}} \quad \text{ou } P_0 = 1,0 \text{ bar}$$

Comme la pression totale est fixée, on écrit les pressions partielles en fonction de celle-ci, molaire P .

$$\begin{aligned} \hookrightarrow P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} &= \frac{m_0 - x}{\sum_i n_i} P \\ &= \frac{(m_0 - x)}{(2m_0 - x)} P \\ &= \frac{(1 - \alpha)}{(2 - \alpha)} P \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow P_{\text{PCl}_5} = \frac{x}{2m_0 - x} P \Rightarrow P_{\text{PCl}_5} = \left(\frac{\alpha}{2 - \alpha} \right) P$$

$$\text{Donc } K = \frac{\left(\frac{\alpha}{2 - \alpha} \right) P P_0}{\left(\frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} \cdot P \right)^2} \Rightarrow K = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} \frac{P_0}{P}$$

$$\text{Comme } P = P_0, \text{ il vient: } K = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2}$$

$$\Rightarrow K(1 - \alpha)^2 - \alpha(2 - \alpha) = 0$$

$$\text{Càd: } 0,30 \cdot (1 - \alpha)^2 - \alpha(2 - \alpha) = 0 \quad \text{ou } 0 \leq \alpha \leq 1$$

Résolution à la calculatrice $\Rightarrow \alpha = 0,123$

$$\alpha = 12\%$$

Pressions partielles à l'équilibre

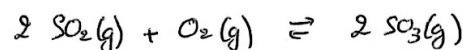
$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{2 - \alpha} P = 0,06 \text{ bar}$$

(5)

$$\text{or } P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} P = 0,47 \text{ bar}$$

(6)

Exo 6 Equilibre en phase gaz avec P fixée



EI	7	10	0
EF	$7 - 2x$	$10 - x$	$2x$

$$K = 1,21 \cdot 10^{10}$$

x = avancement molaire à l'équilibre.

Il y a aussi 83,0 mol de N_2 , espèce spectatrice.

$$K = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} \quad \text{avec } P_0 = 1 \text{ bar}$$

$K = 1,21 \cdot 10^{10}$: K est très grande - Hypothèse de la réaction quantitative. Alors $x = 3,5 \text{ mol}$, car SO_2 est le réactif limitant.

Pressions partielles? Comme P est fixée, on exprime les pressions partielles en fonction de P .

$$P_i = x_i P \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P$$

$$\text{Ici } \sum n_i = (7 - 2x) + (10 - x) + (2x) + 83 \text{ mol de } \text{N}_2$$

$$\sum n_i = 100 - x$$

$$\text{Alors } P_{\text{SO}_3} = \frac{2x}{100 - x} P = 73 \text{ mbar}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{10 - x}{100 - x} P = 67 \text{ mbar}$$

$$P_{\text{SO}_2} \approx 0 \text{ mbar (traces)}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{83}{100 - x} = 860 \text{ mbar}$$

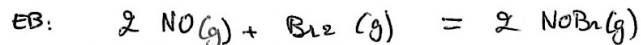
Vérification de l'hypothèse $P_{SO_2} = \frac{P_{SO_2}^0 \cdot P_0}{K \cdot P_{O_2}} = 6,5 \cdot 10^{-12} \text{ bar}$. (7)

$$P_{SO_2} = \frac{n(SO_2)}{100-x} P \Leftrightarrow n(SO_2) = \frac{(100-x) P_{SO_2}}{P} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

On a bien $n(SO_2) \ll 7 \text{ mol}$

$\hookrightarrow$ quasiment tous les SO_2 ont réagi. Hypothèse OK

Exo 7 - Equilibre en phase gaz avec le volume fixe



EI	n_1	n_2	0
EF	$n_1 - 2x$	$n_2 - x$	$2x$

$K = 13,2$

ou $\begin{cases} n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NO} \\ n_2 = \frac{m}{M} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Br}_2 \end{cases}$

$K = \frac{(P_{NOBr})^2 P_0}{P_{NO}^2 P_{Br_2}}$ ou $P_0 = 1,0 \text{ bar}$

Comme le volume est fixe, on écrit les pressions partielles en fonction du volume, selon: $P_i = n_i \frac{RT}{V}$.

Après $\begin{cases} P_{NO} = (n_1 - 2x) \frac{RT_2}{V} \\ P_{Br_2} = (n_2 - x) \frac{RT_2}{V} \\ P_{NOBr} = 2x \frac{RT_2}{V} \end{cases} \Rightarrow K = \frac{4x^2 P_0 V}{(n_1 - 2x)^2 (n_2 - x) RT_2}$

$\Rightarrow K (n_1 - 2x)^2 \cdot (n_2 - x) RT_2 - 4x^2 P_0 V = 0$

Comme $K = 13,2$, on ne peut faire aucune hypothèse simplificatrice (8)

⚠ Comme on utilise la relation du G-P, il faut prendre les températures en K, les volumes en m^3 et les pressions en Pascal!

$\hookrightarrow 13,2 \cdot (4,8 \cdot 10^{-3} - 2x)^2 \cdot (1,88 \cdot 10^{-3} - x) \cdot 8,31 \cdot 333 - 4 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 = 0$

avec $\begin{cases} x > 0 & \text{réaction en sens direct} \\ x \leq n_2 & \text{Br}_2 \text{ réactif limitant} \end{cases}$

Résolution à la calculatrice: $x = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Composition du système (on peut donner les nombres de moles, comme les pressions partielles).

$\begin{aligned} n_1 - 2x &= 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NO} \\ n_2 - x &= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Br}_2 \\ 2x &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NOBr} \end{aligned}$

Pression totale

$P = \left(\sum n_i \right) \frac{RT}{V} = 8,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

Exo 8: Réaction totale - ou pas



EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	$2x_{eq}$
EF	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - x$	x	"

x = avancement molaire à l'équilibre.

$$K = \frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH][OH^-]} = 10^4$$

⑨

K grand $\Rightarrow$ hypothèse de la réaction quantitative.

Comme $C_1V_1 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol et $C_2V_2 = 16,0 \cdot 10^{-4}$ mol, C_6H_5OH est le réactif limitant

$$\Rightarrow x \approx C_1V_1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Vérification de l'hypothèse :

$$\text{On a } [C_6H_5O^-] = \frac{x}{V_1+V_2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{C_2V_2 - x}{V_1+V_2} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

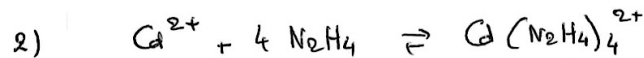
$$[C_6H_5OH] = \frac{[C_6H_5O^-]}{K [OH^-]} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n(C_6H_5OH) = [C_6H_5OH] \cdot (V_1+V_2) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On est passé de $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol à $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol, on a bien quasiment consommé tout $C_6H_5O^-$: hypothèse validée.

Taux de conversion de C_6H_5OH : $\alpha \approx 100\%$

Rem Le calcul exact donne 99,8%.



ET	C_1V_1	C_2V_2	0
EF	$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - 4x$	x

$$K = 10^4$$

α = avancement molaire à l'équilibre.

$$K = \frac{[Cd(N_2H_4)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][N_2H_4]^4} = 10^4$$

Hypothèse de la réaction quantitative, qui consomme tout le réactif limitant. ⑩

$$C_1V_1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad C_2V_2 = 16,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{C_2V_2}{4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$\hookrightarrow$ Mélange stoechiométrique.

$$\Rightarrow x = C_1V_1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Vérification de l'hypothèse

$$\text{On a: } [Cd(N_2H_4)_4^{2+}] = \frac{x}{V_1+V_2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[N_2H_4] = 4 [Cd^{2+}] \quad (\text{mélange stoechiométrique})$$

$$\Rightarrow K = \frac{[Cd(N_2H_4)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}](4[Cd^{2+}])^4}$$

$$K = \frac{[Cd(N_2H_4)_4^{2+}]}{256 [Cd^{2+}]^5}$$

$$[Cd^{2+}] = \left(\frac{[Cd(N_2H_4)_4^{2+}]}{256 K} \right)^{1/5} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$n(Cd^{2+}) = [Cd^{2+}] \cdot (V_1+V_2) = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On aurait après réaction $8,3 \cdot 10^{-4}$ mol de Cd^{2+} , avec $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol initialement! Impossible!

$\hookrightarrow$ Hypothèse incorrecte.

• On recommence sans l'hypothèse.

$$[Cd(N_2H_4)_4^{2+}] = \frac{x}{V_1+V_2}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_1V_1 - x}{V_1+V_2} \quad \text{et} \quad [N_2H_4] = 4[Cd^{2+}]$$

(11)

$$\Rightarrow K = \frac{\frac{x}{V_1+V_2}}{\left(\frac{C_1 V_1 - x}{V_1+V_2}\right) \cdot \left(\frac{4(C_1 V_1 - x)}{V_1+V_2}\right)^4}$$

$$K = \frac{x (V_1+V_2)^4}{256 \cdot (C_1 V_1 - x)^5}$$

$$256 \cdot K \cdot (C_1 V_1 - x)^5 - (V_1+V_2)^4 \cdot x = 0$$

$$\text{càd } 256 \cdot 10^4 \cdot (4 \cdot 10^{-4} - x)^5 - (40 \cdot 10^{-3})^4 \cdot x = 0$$

$$\text{avec } 0 \leq x \leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Résolution à la calculatrice: } x = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{Taux de réaction } \left| \alpha = \frac{x}{C_1 V_1} = 2,3\% \right|$$

En fait, malgré $K = 10^4$, la réaction est très peu avancée, quasiment nulle!

3) A priori, la réaction est quantitative pour $K \gtrsim 10^4$.
Attention aux coefficients stœchiométriques qui peuvent fausser cette affirmation -

⊕ K est grande, ⊕ c'est fiable -