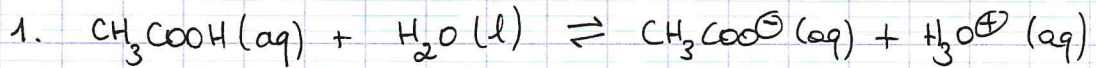
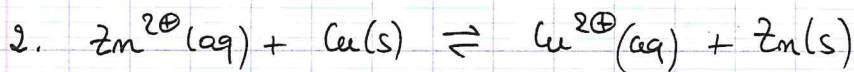


Corrigé des applications de cours du chapitre C1

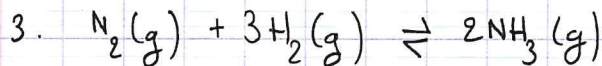
Application n° 1: Détermination de quelques constantes d'équilibre.



$$K^\circ(\tau) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus(\text{aq})]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^\oplus(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times C^\circ}$$



$$K^\circ(\tau) = \frac{[\text{Cu}^{2\oplus}(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{Zn}^{2\oplus}(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$



$$K^\circ(\tau) = \frac{P(\text{NH}_3)^2 \times P^\circ{}^2}{P(\text{N}_2) \times P(\text{H}_2)^3}$$

Application n° 2: Quel sens d'évolution?

Soit la réaction chimique: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HCOO}^\ominus(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^\ominus(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq})$
notons K_A la constante d'équilibre de cette réaction chimique.

$$K_A = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HCOO}^\ominus]_{\text{eq}}}$$

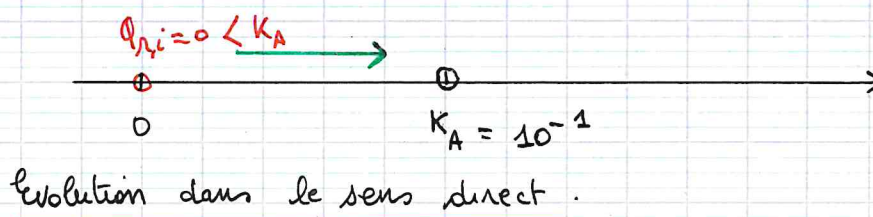
Exprimons K_A à l'aide de $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$.
En effet,
$$\begin{cases} K_{A,1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times C^\circ} \\ K_{A,2} = \frac{[\text{HCOO}^\ominus]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times C^\circ} \end{cases}$$

On remarque que $K_A = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}}$

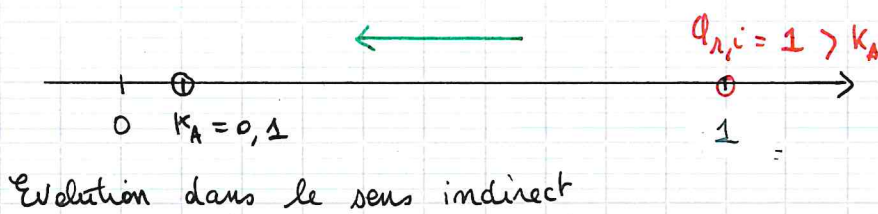
AN: $K_A = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,8}} \Rightarrow K_A = 10^{-1}$

Or $Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-]_i \times [HCOOH]_i}{[CH_3COOH]_i \times [HCOO^-]_i}$ (quotient réactionnel à l'état initial)

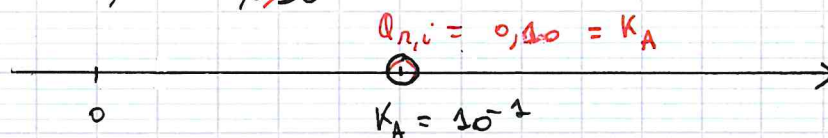
1. $Q_{r,i} = 0$ car $[HCOOH]_i = 0$



2. $Q_{r,i} = 1$



3. $Q_{r,i} = \frac{0,010 \times 0,010}{0,10 \times 0,010} = 0,010 \times 10^2 = 0,10 = K_A$



Application n° 3: Expression de l'avancement molaire d'une réaction

Q1)

Réaction Avancement	$N_2(g)$	$+ 3H_2(g)$	$= 2NH_3(g)$
EI: $\xi(0) = 0$ ($t=0$)	$n_{N_2}(0)$	$n_{H_2}(0)$	$n_{NH_3}(0)$
E en cours ($t>0$)	$n_{N_2}(0) - \xi(t)$	$n_{H_2}(0) - 3\xi(t)$	$n_{NH_3}(0) + 2\xi(t)$

Q2) À l'instant $t > 0$, la quantité de matière de H_2 a pour expression :

$$n_{H_2}(t) = n_{H_2}(0) - 3\xi(t)$$

Or $\nu_{H_2} = -3 < 0$ (c'est un réactif) d'où :

$$n_{H_2}(t) = n_{H_2}(0) + \nu_{H_2} \xi(t) \quad (*)$$

Q3) On en déduit finalement de (*) que :

$$\xi(t) = \frac{n_{H_2}(t) - n_{H_2}(0)}{\nu_{H_2}}$$

Dans le cas général, pour une espèce chimique A, on a :

$$\xi(t) = \frac{n_A(t) - n_A(0)}{\nu_A}$$

Application n°4 : Calcination du carbonate de calcium

Q1) Réaction de calcination : $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, $K^0 = 0,20$
Dressons le tableau d'avancement de cette réaction chimique.

	$CaCO_3(s)$	=	$CaO(s)$	+	$CO_2(g)$
EI	n		0		0
E. cours	$n - \xi$		ξ		ξ
EF	$n - \xi_f$		ξ_f		ξ_f

À l'état final, donc à l'équilibre, il vient : $K^0 = \frac{P(CO_2)_{eq}}{p^0}$

$$\text{On } P(\text{CO}_2)_{\text{eq}} V = n_{\text{eq}}(\text{CO}_2) RT \quad (\text{CO}_2 \text{ étant la seule espèce gazeuse})$$

$$\Rightarrow P(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = \frac{\xi_f RT}{V}$$

$$\text{D'où } K^\circ = \frac{\xi_f RT}{V P^\circ} \Rightarrow \xi_f = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}$$

$$P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{AN : } \xi_f = \frac{0,20 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,314 \times 1100}$$

$$\Rightarrow \xi_f = 0,022 \text{ mol} \quad (2 \text{ cs})$$

$$\text{On en déduit que : } n_f(\text{CaCO}_3) = n - \xi_f$$

$$\Rightarrow \underline{n_f(\text{CaCO}_3) = 0,078 \text{ mol}}$$

$$n_f(\text{CaO}) = n_f(\text{CO}_2) = \xi_f$$

$$\Rightarrow \underline{n_f(\text{CaO}) = n_f(\text{CO}_2) = 0,022 \text{ mol}}$$

Q2)

$$\text{Pour } V = 100 \text{ L, } \xi_f' = \xi_f \times 10 \Rightarrow \xi_f' = 0,22 \text{ mol.}$$

Dans ce cas $\xi_f' > \xi_{\text{max}} = n = 0,10 \text{ mol}$: la réaction est totale

$$\text{D'où } \underline{n_f(\text{CaCO}_3) = 0 \text{ mol}} \text{ et } \underline{n_f(\text{CaO}) = n_f(\text{CO}_2) = 0,10 \text{ mol}}$$

Application n° 5 : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac

Q1)

Écrivons le tableau d'avancement de cette réaction chimique :

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^\ominus(\text{aq}) + \text{NH}_4^\oplus(\text{aq})$			
EI	C_1	C_2	0	0
En cours	$C_1 - x$	$C_2 - x$	x	x
EF	$C_1 - x_{\text{eq}}$	$C_2 - x_{\text{eq}}$	x_{eq}	x_{eq}
	$\hookrightarrow C_1 - C_2$	$\hookrightarrow [\text{NH}_3]_f = 0$	$\hookrightarrow \approx C_2$	$\hookrightarrow \approx C_2$

Comme $K^0 = 10^{4,4} > 10^4$, on suppose que la réaction est quasi-totale. Ainsi $x_{eq} \approx x_{max}$.

Pour trouver x_{max} , on résout le système suivant, et on garde la plus petite valeur de x_{max} :

$$\begin{cases} C_1 - x_{max} = 0 \\ C_2 - x_{max} = 0 \end{cases} \Rightarrow \boxed{\begin{cases} x_{max,1} = C_1 \\ x_{max,2} = C_2 \end{cases}}$$

AN: $x_{max,1} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $x_{max,2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 donc $x_{max} = x_{max,2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le réactif limitant de cette réaction chimique est l'ammoniac.

Q2) La loi d'action de masse (LAM) donne par ailleurs, en considérant que $x_{eq} \approx C_2$.

$$K^0 = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}_3]_f} \Rightarrow \boxed{[\text{NH}_3]_f = \frac{C_2^2}{K^0(C_1 - C_2)}}$$

AN: $[\text{NH}_3]_f = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{10^{4,4} \times 0,5 \times 10^{-3}} = \underline{8,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Q3) Cette fois-ci, considérons que $x_{eq} \neq C_2$. À l'équilibre, la LAM donne:

$$K^0 = \frac{x_{eq}^2}{(C_1 - x_{eq})(C_2 - x_{eq})}$$

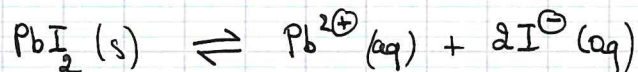
$$\Leftrightarrow x_{eq}^2 = K^0 \cdot (C_1 C_2 - C_1 x_{eq} - C_2 x_{eq} + x_{eq}^2)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{(1 + K^0)x_{eq}^2 - K^0(C_1 + C_2)x_{eq} + K^0 C_1 C_2 = 0}$$

Q4) L'avancement à l'équilibre x_{eq} est très proche de l'avancement maximal x_{max} : l'écart est en deça des CS. On ne voit aucune différence entre le résultat approximé et le résultat exact.

Application n° 6: d'iodure de plomb, un pigment utilisé par les impressionnistes,

Q1) L'équation de dissolution du solide ionique PbI_2 dans l'eau s'écrit :



Q2)

	$PbI_2(s)$	$Pb^{2+}(aq)$	$2I^{-}(aq)$
EI	n_1	0	0
E. en cours	$n_1 - x$	x	$2x$
EF	$n_1 - x_f$	x_f	$2x_f$

Q3) La réaction est quasi-nulle ($K_s = 6,3 \times 10^{-9}$ à $25^\circ C$)
d'où $x_f \ll n_1$; ainsi $n_f(PbI_2) \approx n_1$.
La LAM donne :

NB : $x_f = x_{eq}$

$$K_s = \frac{[I^{-}]_{eq}^2 [Pb^{2+}]_{eq}}{C^0}$$

$$\text{Et on a } \begin{cases} [I^{-}]_{eq} = \frac{2x_f}{V} \\ [Pb^{2+}]_{eq} = \frac{x_f}{V} \end{cases} \Rightarrow [I^{-}]_{eq}^2 = \frac{4x_f^2}{V^2}$$

$$\text{D'où } K_s = \frac{4x_f^3}{C^0 V^3} \Leftrightarrow x_f = C^0 V \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad \begin{matrix} C^0 = 1,0 \text{ mol/L} \\ V = 0,10 \text{ L} \end{matrix}$$

$$\underline{\underline{AN}} : x_f = 1,0 \times 0,10 \times \left(\frac{6,3 \times 10^{-9}}{4} \right)^{1/3} \Leftrightarrow \underline{\underline{x_f = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}}}$$

D'où la composition du système à l'état final (à l'équilibre) :

- $n_f(PbI_2) = 0,10 \text{ mol}$ ($\approx 0,0999 \text{ mol}$ mais on garde 2CS)
- $n_f(Pb^{2+}) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $n_f(I^{-}) = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$