

Corrigé du TD C1

EX1 - Solution aqueuse d'ammoniac

Q1) $K^0 = \frac{[NH_4^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq} \times C^0} \quad \left(= \prod_{i=1}^N a_{i,eq}^{\nu_i} \right)$
 ↳ loi d'action de masse (LAM)

Q2) $n_i(NH_3) = n_0 = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow C_0 = \frac{n_0}{V} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HO^-(aq) + NH_4^+(aq)$	
EI ($x=0$)	C_0	excess
EC ($x>0$)	$C_0 - x$	excess
EF ($x=x_f$)	$C_0 - x_f$	excess

NB: Le solvant sera toujours en excès.

Méthode
fichiste -

À l'équilibre: $[NH_4^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = x_f$, et $[NH_3]_{eq} = n_0 - x_f$.
 D'où:

$$K^0 = \frac{x_f^2}{n_0 - x_f}$$

$$\Rightarrow x_f^2 = K^0 C_0 - K^0 x_f$$

$$\Rightarrow x_f^2 + K^0 x_f - K^0 C_0 = 0$$

Méthode usée
 $K^0 = 1,8 \times 10^{-5}$

↳ Faire l'approximation de la transformation peu déplacée

↳ $C_0 - x_f \approx C_0$
 D'où $K^0 = \frac{x_f^2}{C_0}$

$$\Rightarrow x_f = \sqrt{K^0 C_0}$$

À la calculatrice, on résout: $X^2 + 1,8 \times 10^{-5} X - 1,8 \times 10^{-6} = 0$

et on trouve $\begin{cases} X_1 = -1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ X_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$

AN: $x_f = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

D'où $x_c = X_2 \Rightarrow x_c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Finalement: $[NH_3]_{eq} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$[HO^-]_{eq} = [NH_4^+]_{eq} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

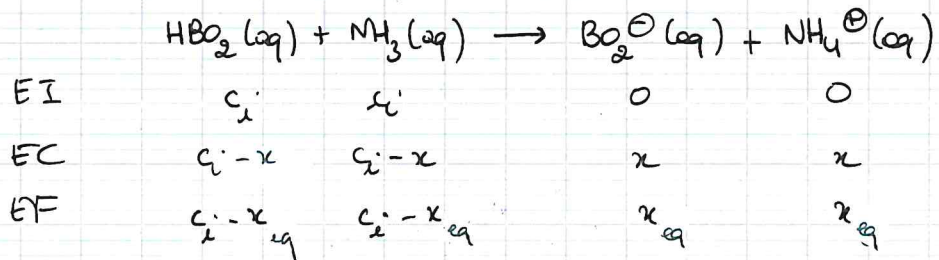
EX2 - Réaction acido-basique en solution aqueuse.

$$Q1) \quad \phi_{r,i} = \frac{[Bo_2^{\ominus}]_i \times [NH_4^{\oplus}]_i}{[HBo_2]_i \times [NH_3]_i}$$

$$\text{AN: } \underline{\phi_{r,i} = 0}$$

Q2) $\underline{\phi_{r,i} < K^0}$ donc l'évolution de la réaction se fait dans le sens direct ($\rightarrow$).

Q3) Tableau d'avancement: notons $[HBo_2]_0 = [NH_3]_0 = -c_i$.



$$Q4) \quad K^0 = \frac{[Bo_2^{\ominus}]_{eq} \times [NH_4^{\oplus}]_{eq}}{[HBo_2]_{eq} \times [NH_3]_{eq}} \quad \text{d'après la LAM}$$

Q5) et Q6) On en déduit que: $K^0 = \frac{x_{eq}^2}{(c_i - x_{eq})^2}$

$$\Leftrightarrow \sqrt{K^0} = \frac{x_{eq}}{c_i - x_{eq}}$$

$$\Leftrightarrow (c_i - x_{eq}) \sqrt{K^0} = x_{eq}$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} (1 + \sqrt{K^0}) = \sqrt{K^0} c_i$$

$$\Leftrightarrow x_{eq} = \frac{\sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}} c_i$$

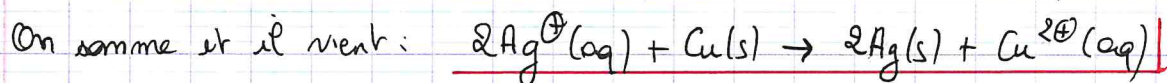
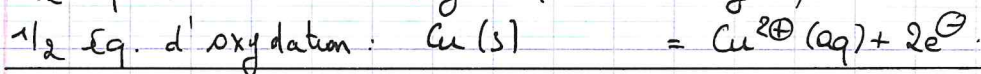
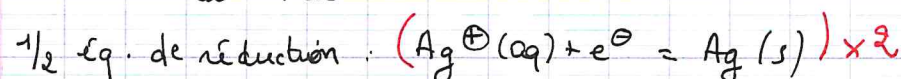
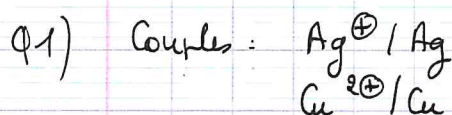
$$\text{AN: } \underline{x_{eq} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

NB: $K^0 = 43$
 ↳ on ne peut
 faire
 aucune
 hypothèse.

Q7) On a $x_{\max} = x_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{D'ici } p = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\max}} = 53 \%$

→ Réaction limitée.

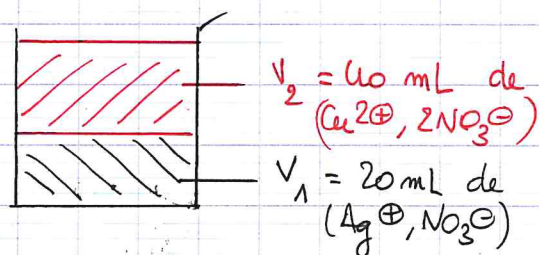
EX3 - Réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse



Q2) $\Phi_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2\oplus}]_i \cdot C^{\circ}}{[\text{Ag}^{\oplus}]_i^2}$

ou $[\text{Cu}^{2\oplus}]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

$= 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

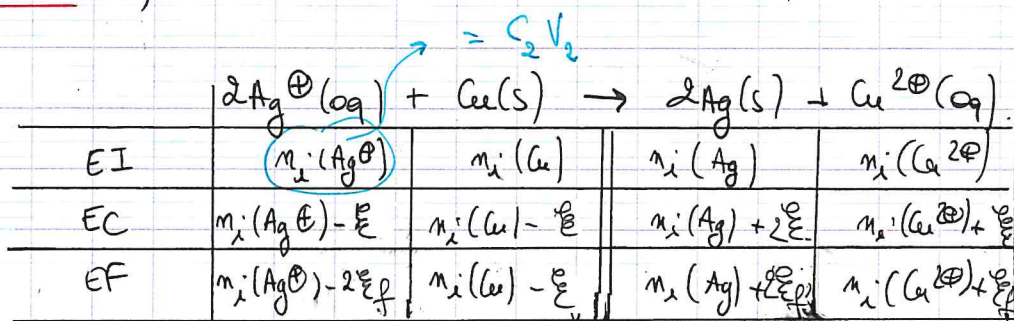


$[\text{Ag}^{\oplus}]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{Ag}^{\oplus}]_i$

D'ici $\Phi_{r,i} = \frac{C^{\circ}}{[\text{Ag}^{\oplus}]_i} \Leftrightarrow \Phi_{r,i} = 30$

Comme $\Phi_{r,i} < K^{\circ}$, alors la réaction se déroule dans le sens direct. (→)

Q3)



$K^0 = 32 \times 10^{15} \rightarrow$ transformation quasi-totale.

Déterminons le RL en supposant que $\xi_f \approx \xi_{\max}$.

$$\begin{cases} n_i(\text{Ag}^+) - \xi_{\max} = 0 \\ n_i(\text{Cu}) - \frac{1}{2} \xi_{\max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\max} = n_i(\text{Ag}^+) \\ \xi_{\max} = \frac{1}{2} n_i(\text{Cu}) \end{cases}$$

AN :

$$\begin{cases} \xi_{\max} = C_1 V_1 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \xi_{\max} = \frac{1}{2} \frac{n_{\text{Cu}}}{M(\text{Cu})} = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

D'au' Ag^+ est le RL d'au' $\xi_{\max} = C_1 V_1 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Ainsi :

$$K^0 = \frac{(n_i(\text{Cu}^{2+}) + C_1 V_1)(n_i(\text{Ag}) + 2C_1 V_1)}{(n_i(\text{Cu}) - C_1 V_1) \cdot (n_i(\text{Ag}^+) - \xi_{\max}(\text{Ag}^+))}$$

$$\Leftrightarrow n_i(\text{Ag}^+) - \xi_{\max}(\text{Ag}^+) = \frac{(n_i(\text{Cu}^{2+}) + C_1 V_1)(n_i(\text{Ag}) + 2C_1 V_1)}{n_i(\text{Cu}) - C_1 V_1}$$

Finalement :

$$\xi_f(\text{Ag}^+) = \frac{1}{2} \left[n_i(\text{Ag}^+) - \frac{(n_i(\text{Cu}^{2+}) + C_1 V_1)(n_i(\text{Ag}) + 2C_1 V_1)}{n_i(\text{Cu}) - C_1 V_1} \right]$$

AN : $\xi_f(\text{Ag}^+) = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} n_f(\text{Cu}) &= 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad (= n_i(\text{Cu}) - 2\xi_{\max}) \\ n_f(\text{Ag}) &= 8,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (= n_i(\text{Ag}) + 2\xi_{\max}) \\ n_f(\text{Cu}^{2+}) &= 40 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (= n_i(\text{Cu}^{2+}) + \xi_{\max}) \end{aligned}$$

EX4 - Synthèse du dihydrogène

Q1)

Réaction chimique : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
 la loi d'action de masse donne :

$$K^0 = \frac{P_{\text{CO}, \text{eq}} \times P_{\text{H}_2, \text{eq}}^3}{P_{\text{CH}_4, \text{eq}} \times P_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}} \times P^{\circ 2}}$$

Q2) À l'état initial,
$$\left. \begin{aligned} n_i(\text{CH}_4) &= 10 \text{ mol} \\ n_i(\text{H}_2\text{O}) &= 30 \text{ mol} \\ n_i(\text{CO}) &= 5 \text{ mol} \\ n_i(\text{H}_2) &= 15 \text{ mol} \end{aligned} \right\} n_{\text{tot}} = 60 \text{ mol}$$

D'où
$$Q_R = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P^{\circ 2}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Et}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{tot}}} \cdot P_{\text{tot}}$$

et en faisant de même pour H_2 , CH_4 et H_2O .

Donc :

$$Q_R = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{tot}}^2} \cdot \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{\circ 2}}$$

AN :
$$Q_{R,i} = \frac{5 \times 15^3}{10 \times 30 \times 60^2} \cdot \frac{10^2}{1^2} \Rightarrow \underline{Q_{R,i} = 1,6}$$

Q3) $Q_{R,i} \neq K^\circ$ donc le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

Q4) $Q_{R,i} < K^\circ$ donc l'évolution se fait dans le sens direct.

Q5) Notons
$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_i'(\text{CH}_4) = 10 \text{ mol} \\ n_2 &= n_i'(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mol} \end{aligned} \right\} n_1 = n_2 = n_0$$

Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons$		$\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$		
EI ($\xi=0$)	n_0	n_0	0	0	$n_{\text{tot},0}$
EC ($\xi>0$)	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ	3ξ	$n_1 + n_2 + 2\xi$
EF ($\xi=\xi_f$)	$n_0 - \xi_f$	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	$3\xi_f$	$n_1 + n_2 + 2\xi_f$

À l'équilibre : $K^p = \frac{n_{\text{CO}, \text{eq}} \times n_{\text{H}_2, \text{eq}}^2}{n_{\text{CH}_4, \text{eq}} \times n_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}} \times n_{\text{tot}}^2} \cdot \frac{P_{\text{tot}}^2}{p_0^2}$

$$\Leftrightarrow K^p = \frac{\xi_f \times (3\xi_f)^3}{(n_0 - \xi_f) \times (n_0 - \xi_f) \times (2n_0 + 2\xi_f)^2} \cdot \frac{P_{\text{tot}}^2}{p_0^2}$$

$$\Leftrightarrow K^p = \frac{27 \xi_f^4}{4 (n_0 - \xi_f)^2 \cdot (n_0 + \xi_f)^2} \times \frac{P_{\text{tot}}}{p_0}$$

$$\left((n_0 - \xi_f)(n_0 + \xi_f) \right)^2 = (n_0^2 - \xi_f^2)^2$$

$$\Leftrightarrow K^p = \frac{27 \xi_f^4}{4 (n_0^2 - \xi_f^2)^2} \cdot \frac{P_{\text{tot}}^2}{p_0^2}$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{K^p} = \frac{\sqrt{27} \xi_f^2}{2 (n_0^2 - \xi_f^2)} \cdot \frac{P_{\text{tot}}}{p_0}$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{27} \xi_f^2 = 2 \sqrt{K^p} (n_0^2 - \xi_f^2) \cdot \frac{p_0}{P_{\text{tot}}}$$

$$\Leftrightarrow \left(\sqrt{27} + 2 \sqrt{K^p} \times \frac{p_0}{P_{\text{tot}}} \right) \xi_f^2 = 2 \sqrt{K^p} n_0^2 \frac{p_0}{P_{\text{tot}}}$$

$$\Leftrightarrow \xi_f^2 = \frac{2 \sqrt{K^p}}{\sqrt{27} + 2 \sqrt{K^p} \times \frac{p_0}{P_{\text{tot}}}} \cdot n_0^2 \cdot \frac{p_0}{P_{\text{tot}}}$$

$$\Leftrightarrow \xi_f = \sqrt{\frac{2 \sqrt{K^p}}{\sqrt{27} + 2 \sqrt{K^p} \times \frac{p_0}{P_{\text{tot}}}} \cdot \frac{p_0}{P_{\text{tot}}} \cdot n_0^2}$$

AN : $\xi_f = \sqrt{\frac{2 \times \sqrt{15}}{\sqrt{27} + 2 \times \sqrt{15} \times 0,1}} \cdot 0,1 \cdot 10$

$$\Leftrightarrow \underline{\xi_f = 3,6 \text{ mol}}$$

A l'équilibre, $n_f(\text{CH}_4) = n_0 - \xi_f = \underline{6,4 \text{ mol}}$
 $n_f(\text{H}_2\text{O}) = n_0 - \xi_f = \underline{6,4 \text{ mol}}$
 $n_f(\text{CO}) = \xi_f = \underline{3,6 \text{ mol}}$
 $n_f(\text{H}_2) = 3\xi_f = \underline{10,8 \text{ mol}}$

q6) On a cette fois-ci :

$$\left. \begin{array}{l} n_i(\text{CH}_4) = 6,4 \text{ mol} \\ n_i(\text{H}_2\text{O}) = 6,4 \text{ mol} \\ n_i(\text{CO}) = 4,6 \text{ mol} \\ n_i(\text{H}_2) = 10,8 \text{ mol} \end{array} \right\} n_{\text{tot}} = 28,2 \text{ mol}$$

D'où $Q_{r,i} = \frac{4,6 \cdot 10,8^3}{6,4 \cdot 6,4 \cdot 28,2^2} \cdot \frac{100}{1}$

$\Rightarrow \underline{Q_{r,i} = 17,8}$

Cette fois-ci, $Q_{r,i} > K^\circ$: évolution dans le sens indirect.

EX5 - Procédé de contact

q1)

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$			n_{tot}
EI ($\xi=0$)	n	n	0	$2n$
EC ($\xi \geq 0$)	$n - 2\xi$	$n - \xi$	2ξ	$2n - \xi$
EF ($\xi = \xi_f$)	$n - 2\xi_f$	$n - \xi_f$	$2\xi_f$	$2n - \xi_f$

q2) D'après le tableau d'avancement, $\underline{n_{\text{gen}} = 2n - \xi}$

q3) $\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}(t)}{n_{\text{SO}_2}(t=0)} \Rightarrow \underline{\alpha = \frac{2\xi}{n}}$

$$Q4) \quad P_{SO_2} = x_{SO_2} \cdot P \quad \text{Or} \quad x_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_{\text{gaz}}} = \frac{n - 2\xi}{2n - \xi}$$

$$\text{Donc } P_{SO_2} = \frac{1 - 2\xi/m}{2 - \xi/m} P = \frac{1 - \alpha}{2 - \frac{\alpha}{2}} P = \frac{2 - 2\alpha}{4 - \alpha} P$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P \quad \text{Or} \quad x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{gaz}}} = \frac{n - \xi}{2n - \xi}$$

$$\text{Donc } P_{O_2} = \frac{1 - \xi/m}{2 - \xi/m} P = \frac{2 - 2\xi/m}{4 - 2\xi/m} P = \frac{2 - \alpha}{4 - \alpha} P$$

$$P_{SO_3} = \frac{2\xi}{2n - \xi} \cdot P = \frac{2\xi/m}{2 - \xi/m} P = \frac{\alpha}{2 - \frac{\alpha}{2}} P = \frac{2\alpha}{4 - \alpha} P$$

Q5) On peut considérer la réaction quasi-totale car $K^0 = 2 \times 10^5 > 1$
 Donc on a : $\xi_f \approx \xi_{\text{max}}$ et $\begin{cases} n - 2\xi_{\text{max}} = 0 \\ n - \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = n \\ \xi_{\text{max}} = n \end{cases}$
 Soit $\xi_f \approx \frac{n}{2}$ d'où $\alpha \approx 1$ à l'état final lorsque que l'on considère la réaction quasi-totale.

$$\text{D'où } P_{SO_2, f} \approx \underline{0 \text{ bar}}$$

$$P_{SO_3} \approx \frac{2}{3} P = \underline{1 \text{ bar}}$$

$$P_{O_2, f} \approx \frac{1}{3} P = \underline{0.5 \text{ bar}}$$

Q6) Pour une réaction quasi-totale, $\xi_f \approx \xi_{\text{max}} = \frac{n}{2}$.
 D'où $n_f(SO_3) \approx n$
 $n_f(O_2) \approx n/2$
 $n_f(SO_2) \approx 0$ (RL)

$$\text{La LAM donne: } K^0 = \frac{P_{SO_3, f}^2 P^0}{P_{SO_2, f}^2 \times P_{O_2, f} P^0}$$

$$\Rightarrow K^0 = \frac{n_f(SO_3)^2 \cdot n_{\text{gaz}}}{n_f(SO_2)^2 \cdot n_f(O_2)} \cdot \frac{P^0}{P}$$

$$\Rightarrow K^0 = \frac{3n^2/2}{n_f(SO_2)^2 \cdot n/2} \cdot \frac{P^0}{P}$$

$$\Rightarrow K^0 = \frac{3n^2}{n_f^2(SO_2)} \cdot \frac{P^0}{P} \Rightarrow \underline{\underline{\frac{n_f(SO_2)}{n} = \sqrt{\frac{3P^0}{K^0 P}}}}$$

$$\text{AN: } \frac{n_f(SO_3)}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

$$= 3 \cdot 10^{-2}$$