

Correction du TD d'entraînement

★☆☆ I Équilibre en phase gazeuse

1) On peut dresser le tableau d'avancement initial dans cette situation :

| Équation | | $2\text{FeCl}_3(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ | | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|-----------|---|-------|-----------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n_0 | n_0 | $2n_0$ |

Par la loi d'action des masses et les activités de constituants gazeux :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

2) Pour passer des pressions partielles aux quantités de matière, on utilise la loi de DALTON :

Rappel TM2.1 : loi de DALTON

Soit un mélange de gaz parfaits de pression P . Les pressions partielles P_i de chaque constituant X_i s'exprime

$$P_i = x_i P$$

avec x_i la fraction molaire du constituant :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

On écrit donc

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}} \quad p_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$$

Pour simplifier l'écriture, on peut séparer les termes de pression totale des termes de matière en comptant combien vont arriver « en haut » et combien « en bas » : 1 en haut contre 2 en bas, on se retrouvera avec p_{tot} au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de p° qui reste au numérateur. Comme n_{tot} apparaît le même nombre de fois que p_{tot} mais avec une puissance -1, on sait aussi qu'il doit se retrouver au numérateur, là aussi logiquement pour avoir l'homogénéité vis-à-vis de la quantité de matière. Ainsi,

$$Q_r = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} / n_{\text{tot}} \times p_{\text{tot}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2 / n_{\text{tot}}^2 \times p_{\text{tot}}} p^\circ = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} n_{\text{tot}} p^\circ}{n_{\text{FeCl}_3}^2 p_{\text{tot}}}$$

Avec $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$ et $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_0 = n_{\text{FeCl}_3}$, on a $n_{\text{tot}} = 2n_0$ (cf. tableau d'avancement), d'où

$$Q_{r,0} = \frac{n_0 \times 2n_0 \frac{1}{2}}{n_0^2} \Leftrightarrow \underline{Q_{r,0} = 1}$$

3) Le système serait à l'équilibre si $Q_{r,0} = K^\circ$; or, ici $Q_{r,0} \neq K^\circ$, donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus, $Q_{r,0} < K^\circ$ donc le système évoluera dans le sens direct.

4) On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

| Équation | | $2\text{FeCl}_{3(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$ | | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|---------------|---|-------|-----------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n | 0 | n |
| Final | $\xi = \xi_f$ | $n - 2\xi$ | ξ | $n - \xi$ |

On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon ξ pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par K° :

$$K^\circ = \frac{\xi(n - \xi)}{(n - 2\xi)^2} \frac{p^\circ}{\underbrace{p_{\text{tot}}}_{= \frac{1}{2}}} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{\cancel{n}^2 \xi / n (1 - \xi/n)}{\underbrace{\cancel{n}^2}_{=1} (1 - 2\xi/n)^2} \frac{1}{2}$$

Pour simplifier les calculs, posons $z = \frac{\xi}{n}$. L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{1}{2} \frac{z(1 - z)}{(1 - 2z)^2} \\ &\Leftrightarrow 2K^\circ(1 - 2z)^2 = z(1 - z) \\ &\Leftrightarrow 2K^\circ(1 - 4z + 4z^2) = z - z^2 \\ &\Leftrightarrow \boxed{z^2(8K^\circ + 1) - z(8K^\circ + 1) + 2K^\circ = 0} \end{aligned}$$

On trouve un polynôme du second degré. Soit Δ son discriminant :

$$\begin{aligned} \Delta &= (8K^\circ + 1)^2 - 4(8K^\circ + 1) \times 2K^\circ \\ &\Leftrightarrow \Delta = (8K^\circ + 1)(8K^\circ + 1 - 8K^\circ) \\ &\Leftrightarrow \boxed{\Delta = 8K^\circ + 1} \quad \text{avec} \quad \{K^\circ = 20,8\} \\ \text{A.N. : } \Delta &= \underline{167,4} \end{aligned}$$

Les racines sont $\begin{cases} z_1 = 0,54 \\ z_2 = 0,46 \end{cases}$.

Étant donné qu'on part de $\xi = 0$ et que ξ augmente, la valeur que prendrait z_{eq} serait $z_{\text{eq}} = 0,46$. On doit cependant vérifier que cette valeur est bien possible, en déterminant z_{max} : pour cela, on résout $n - 2\xi = 0$, ce qui donne $z_{\text{max}} = 0,5$. On a bien $z_{\text{eq}} < z_{\text{max}}$, donc **l'équilibre est atteint** et on a $\underline{\xi/n = 0,46}$.

☆☆ II Équilibre avec des solides

- 1) Comme on ne part que de calcaire, la réaction **ne peut avoir lieu que dans le sens direct**. On vérifie cette intuition en calculant $Q_{r,0}$ pour le comparer à K , sachant qu'on part d'un récipient vide de gaz au début :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{p_{\text{CO}_2,0}}{p^\circ} = 0 < K^\circ}$$

La réaction se fait bien dans le sens direct.

- 2) Si l'état final est un état d'équilibre, alors avec l'équation précédente on aura

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2,\text{eq}} &= K^\circ p^\circ \\ \Leftrightarrow n_{\text{O}_2,\text{eq}} &= \frac{p_{\text{O}_2,\text{eq}} V}{RT} = \frac{K^\circ p^\circ V}{RT} \end{aligned}$$

Or, un tableau d'avancement donne que $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = \xi_{\text{eq}}$; on trouve donc

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{K^\circ p^\circ V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 0,358 \\ V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1100 \text{ K} \\ p^\circ = 1 \text{ bar} \\ R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{\xi_{\text{eq}} = 39 \text{ mmol}}$$

Pour savoir si cette valeur est réalisable, on calcule ξ_{max} que l'on trouverait si le calcaire était limitant, c'est-à-dire en résolvant $10 - \xi_{\text{max}} = 0$: on trouve naturellement $\underline{\xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}}$.

On sait que la valeur de ξ_f est la plus petite valeur absolue entre ξ_{eq} et ξ_{max} . Or, ici on trouve $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$, ce qui veut dire que **l'équilibre ne peut être atteint** et qu'on aura ainsi

$$\underline{\xi_f = \xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}}$$

c'est-à-dire que **la réaction est totale**. On peut donc remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

| Équation | | CaCO _{3(s)} | = | CaO _(s) | + | CO _{2(g)} | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------------|----------------------------|----------------------|---|--------------------|---|--------------------|-----------------------|
| Initial (mmol) | $\xi = 0$ | 10 | | 0 | | 0 | 0 |
| Interm. (mmol) | ξ | $10 - \xi$ | | ξ | | ξ | ξ |
| Final (mmol) | $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ | 0 | | 10 | | 10 | 10 |

- 3) En ne partant que de calcaire, dès que ξ_f atteint ξ_{eq} la réaction s'arrêtera puisqu'on aura atteint l'équilibre. Mettre plus de calcaire ne formera pas plus de chaux, l'excédent de réactif initial ne réagira simplement pas. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est de $\xi_{\text{max}} = 39 \text{ mmol}$** .

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer la quantité de CO_{2(g)} : on diminue alors Q_r qui peut repasser en-dessous de K° . Il suffit pour ça de **travailler en volume ouvert** ou **d'aspirer le CO_{2(g)}**.



III Transformations de gaz

- 1) Par la loi d'action des masses, on a

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{S}} \underbrace{p^{\circ 2}}_{=p^{\circ 1/2}}} \Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot, gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}$$

Soit n_0 la quantité de matière de H₂S introduite initialement : pour que O₂ soit introduit dans les proportions stoechiométriques, on relie sa quantité initiale à celle de H₂S *via* les coefficients stoechiométriques tel que $n_{\text{O}_2,0} = \frac{3}{2} n_{\text{H}_2\text{S},0} = \frac{3}{2} n_0$. D'où le tableau d'avancement :

| Équation | | H ₂ S _(g) | + | $\frac{3}{2}$ O _{2(g)} | = | H ₂ O _(g) | + | SO _{2(g)} | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|---------------------------|---------------------------------|---|---|---|---------------------------------|---|--------------------|---|
| Initial | $\xi = 0$ | n_0 | | $\frac{3}{2} n_0$ | | 0 | | 0 | $\frac{5}{2} n_0$ |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $n_0 - \xi_{\text{eq}}$ | | $\frac{3}{2} n_0 - \frac{3}{2} \xi_{\text{eq}}$ | | ξ_{eq} | | ξ_{eq} | $\frac{5}{2} n_0 - \frac{1}{2} \xi_{\text{eq}}$ |

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de K_1° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 \left(\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}}\right)^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}}) \left(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}}\right)^{3/2}} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{1/2}$$

2) Par la loi d'action des masses, on a

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{S}}^2} \Leftrightarrow K_2^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot, gaz}} p^\circ}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{H}_2\text{S}}^2 p}$$

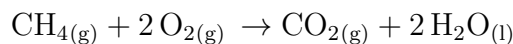
Soit n_1 la quantité de matière de H_2S introduite initialement, et n_2 la quantité de matière initiale en SO_2 :

| Équation | | $2\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ | + | $\text{SO}_{2(g)}$ | = | $2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | + | $3\text{S}_{(l)}$ | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|---------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------|-------------------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n_1 | | n_2 | | 0 | | 0 | $n_1 + n_2$ |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$ | | $n_2 - \xi_{\text{eq}}$ | | $0 + 2\xi_{\text{eq}}$ | | $0 + 3\xi_{\text{eq}}$ | $n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}$ |

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de K_2° par les expressions avec ξ_{eq} :

$$K_2^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}) p^\circ}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_2 - \xi_{\text{eq}}) p}$$

3) L'équation bilan équilibrée est :



Soit n_0 la quantité initiale en dioxygène. Si la moitié seulement est consommée, alors que la réaction est totale, c'est que le méthane est limitant. On trouve la quantité de CH_4 à introduire initialement en dressant le tableau d'avancement pour que $n_{\text{H}_2\text{O},f} = \frac{1}{2}n_0$, c'est-à-dire $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$: on obtient

$$\xi_{\text{max}} = \frac{1}{4}n_0 \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_4,0} - \xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{donc} \quad n_{\text{CH}_4,0} = \frac{1}{4}n_0$$

| Équation | | $\text{CH}_{4(g)}$ | + | $2\text{O}_{2(g)}$ | \rightarrow | $\text{CO}_{2(g)}$ | + | $2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|----------------------------|------------------------|---|--------------------|---------------|--------------------|---|-----------------------------|-------------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | $\frac{1}{4}n_0$ | | n_0 | | 0 | | 0 | $\frac{5}{4}n_0$ |
| Interm. | ξ | $\frac{1}{4}n_0 - \xi$ | | $n_0 - 2\xi$ | | ξ | | 2ξ | $\frac{5}{4}n_0 - 2\xi$ |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ | 0 | | $\frac{1}{2}n_0$ | | $\frac{1}{4}n_0$ | | $\frac{1}{2}n_0$ | $\frac{3}{4}n_0$ |

☆☆ IV Coefficient de dissociation

- Pour connaître l'état de l'eau, on détermine la température en degrés pour interpréter par des connaissances élémentaires si elle est solide (glace), liquide, ou vapeur : $400\text{ K} = 127^\circ\text{C}$, et la pression est de 1 bar, c'est-à-dire presque la pression habituelle. À cette température, l'eau est sous forme vapeur.
- La constante est extrêmement petite : $K^\circ \ll 10^{-4}$, donc la réaction est **quasi-nulle** dans ce sens : l'eau ne se dissocie pratiquement pas de cette manière et est par conséquent très stable.
- Si on introduit de l'eau pure, on n'a pas les autres composants au départ. Soit n_0 la quantité de matière d'eau pure introduite : on dresse le tableau d'avancement :

| Équation | | $2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | = | $2\text{H}_2_{(g)}$ | + | $\text{O}_2_{(g)}$ | $n_{\text{tot, gaz}}$ |
|----------|---------------------------|-----------------------------|---|---------------------|---|--------------------|-------------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n_0 | | 0 | | 0 | n_0 |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $n_0 - 2\xi_{\text{eq}}$ | | $2\xi_{\text{eq}}$ | | ξ_{eq} | $n_0 + \xi_{\text{eq}}$ |

Le coefficient de dissociation correspond à la quantité d'eau transformée sur la quantité initiale, c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}$$

On va donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière pour introduire ξ_{eq} et faire apparaître α , à l'aide de l'activité d'un gaz, de la loi de DALTON puis de la définition de la fraction molaire :

$$\begin{aligned}
 K^\circ &= \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{n_{\text{H}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot, gaz}}} \frac{\overbrace{p}^{\overline{=1}}}{p^\circ} \\
 \Leftrightarrow K^\circ &= \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{(n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_0 + \xi_{\text{eq}})} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{\cancel{n_0^2}^2}{\underbrace{n_0^3}_{=1}} \frac{4 \left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^3}{\left(1 - \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^2 \left(1 + \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)} \\
 \Leftrightarrow K^\circ &= \frac{4 \left(\frac{\alpha}{2}\right)^3}{(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}}
 \end{aligned}$$

Une résolution numérique (Python ou calculatrice) donne

$$\boxed{\alpha = 3,97 \times 10^{-20} \ll 1}$$

Ceci est en accord avec le très faible avancement de la réaction.

- 4) En prenant $\alpha = 0,30$, cela veut dire que 30% de l'eau se dissocie, l'eau ne serait plus stable dans ces conditions. La valeur de K° correspondant est $K^\circ = 2,4 \times 10^{-2}$, ce qui est peu favorisé dans le sens direct mais pas quasi-nulle.