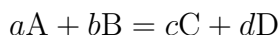


# Correction du TD d'application



## I Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

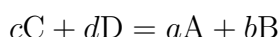
- 1) Dans cet exercice, on introduit le lien entre relation sur les équations-bilan et les constantes d'équilibre associées. En effet, on a vu dans le cours que



a pour constante d'équilibre

$$K_1^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{i,1}}$$

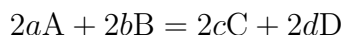
Si on inverse la réaction pour avoir



alors on prend l'opposé de chaque coefficient stœchiométrique :  $\nu_{i,2} = -\nu_{i,1}$ , ce qui fait que cette réaction a pour constante d'équilibre

$$K_2^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{i,2}} = \prod_i a(X_i)^{-\nu_{i,1}} = \left( \prod_i a(X_i)^{\nu_{i,1}} \right)^{-1} = (K_1^\circ)^{-1}$$

Le même raisonnement tient pour montrer que



a pour constante d'équilibre

$$K_3^\circ = K_1^{\circ 2}$$

On étend le raisonnement pour montrer que si on ajoute deux réactions (1) et (2) pour avoir une équation (3), alors on aura  $K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$ , et que si on a (3) =  $\alpha(1) + \beta(2)$ , alors on a bien

$$(1) \quad \sum_i \nu_{X_i} X_i = 0 \quad K_1^\circ = \prod_i a(X_i)^{\nu_{X_i}}$$

$$(2) \quad \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 \quad K_2^\circ = \prod_j a(Y_j)^{\nu_{Y_j}}$$

$$(3) = \alpha(1) + \beta(2) \quad \alpha \sum_i \nu_{X_i} X_i + \beta \sum_j \nu_{Y_j} Y_j = 0 \quad K_3^\circ = \prod_i a(X_i)^{\alpha \nu_{X_i}} \cdot \prod_j a(Y_j)^{\beta \nu_{Y_j}}$$

$$\Rightarrow K_3^\circ = \left( \prod_i a(X_i)^{\nu_{X_i}} \right)^\alpha \cdot \left( \prod_j a(Y_j)^{\nu_{Y_j}} \right)^\beta$$

$$\Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ)^\alpha \cdot (K_2^\circ)^\beta \quad \blacksquare$$

- 2) Ainsi, dans cet exercice il suffit de trouver les relations entre les équations (3), (4), (5) et les équations (1) et (2) de constantes respectives  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ . On trouve alors :

a –  $(3) = \frac{(1) + (2)}{2} \Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ \times K_2^\circ)^{1/2} = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$

b –  $(4) = 2(1) \Leftrightarrow K_4^\circ = (K_1^\circ)^2$

c –  $(5) = -(1) \Leftrightarrow K_5^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$

Tout ceci se vérifie bien sûr en écrivant les constantes de chacune des réactions :

$$K_1^\circ = \frac{p^\circ}{p_{O_2}} \quad ; \quad K_2^\circ = \frac{p^\circ}{p_{O_2}} \quad ; \quad K_3^\circ = \frac{p^\circ}{p_{O_2}} \quad ; \quad K_4^\circ = \frac{p^{\circ 2}}{p_{O_2}^2} \quad ; \quad K_5^\circ = \frac{p_{O_2}}{p^\circ}$$



## II Transformations totales

- 1) Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantités de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a  $n_0(\text{NO}_{(g)}) + n_0(\text{O}_{2(g)}) = 3,00$  mol de gaz. Ensuite, pour la pression totale on utilise l'équation d'état des gaz parfaits :

### Rappel TM2.1 : gaz parfait

$$pV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p \text{ en Pa} \\ V \text{ en m}^3 \\ n \text{ en mol} \\ T \text{ en Kelvin (K)} \end{cases}$$

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

est la constante des gaz parfaits

Il faut donc convertir le volume en  $\text{m}^3$ . Pour cela, il suffit d'écrire

$$10,0 \text{ L} = 10,0 \text{ dm}^3 = 10,0(10^{-1} \text{ m})^3 = 10,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Il est très courant d'oublier les puissances sur les conversions du genre : n'oubliez pas les parenthèses. Il nous faut de plus convertir la température en Kelvins, attention à ne pas vous tromper de sens : il faut ici **ajouter** 273,15 K à la température en degrés Celsius, ce qui donne  $T = 298,15$  K. On peut donc faire l'application numérique pour  $P_{\text{tot}}$  initial.

On remplit la deuxième ligne du tableau avec les coefficients stœchiométriques algébriques des constituants en facteur de chaque  $\xi$ , et on somme les quantités de matière de gaz pour  $n_{\text{tot, gaz}}$ . En réalité, il est plus simple de partir de la valeur totale de la première ligne et de compter algébriquement le nombre de  $\xi$  : on en perd 3 avec les réactifs pour en gagner 2 avec les produits, donc en tout la quantité de matière totale de gaz décroît de  $1\xi$ . On ne peut pas calculer précisément la valeur de  $P_{\text{tot}}$  ici, il faudrait l'exprimer en fonction de  $\xi$  (ça viendra dans d'autres exercices).

Enfin, pour trouver le réactif limitant, on résout :

$$\begin{cases} n_0(\text{NO}_{(g)}) - 2\xi_f = 0 \\ n_0(\text{O}_{2(g)}) - \xi_f = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_f = 0,50 \text{ mol} \\ \xi_f = 1,00 \text{ mol} > \xi_{\text{max}} \end{cases}$$

La seule valeur possible est la plus petite,  $\xi_f = 0,50$  mol : si on prenait 1,00 mol on trouverait une quantité négative de NO à l'état final, ce qui, vous en conviendrez, est une absurdité. Même travail qu'initialement pour  $n_{\text{tot, gaz}}$  et  $P_{\text{tot}}$ . D'où le tableau :

Équation		$2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$			$n_{\text{tot, gaz}}$	$P_{\text{tot}}(\text{bar})$
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00	3,00	7,40
Interm. (mol)	$\xi$	$1,00 - 2\xi$	$2,00 - \xi$	$2\xi$	$3,00 - \xi$	–
Final (mol)	$\xi_f = 0,50$	0,00	1,50	1,00	2,50	6,20

- 2) Pour une réaction  $aA + bB = cC + dD$ , le fait que les réactifs soient introduits dans les proportions stœchiométriques se traduit par

$$\frac{n_{A,0}}{a} = \frac{n_{B,0}}{b} \Leftrightarrow n_{B,0} = \frac{b}{a}n_{A,0}$$

Ici, on a donc  $n_{\text{O}_2,0} = 3n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},0}$ , c'est-à-dire  $n_{\text{O}_2,0} = 6,00$  mol. On peut donc remplir cette case.

On suppose qu'on commence sans  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  initialement, puisque rien n'est indiqué ; en revanche, on sait qu'il y a déjà du diazote dans le milieu puis que le dioxygène vient de l'air, comme c'est indiqué. Comme il y a 80% de  $\text{N}_2$  pour 20% de  $\text{O}_2$ , cela veut dire qu'il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène, donc 24,00 mol. Ici, la colonne  $n_{\text{tot, gaz}}$  n'a pas grande utilité puisqu'il n'y a qu'un gaz, mais c'est une bonne pratique à ne pas oublier.

Le reste du remplissage est le même que pour la question 1. On trouve évidemment  $\xi_f = 2,00$  mol avec les deux réactifs limitant, c'est le principe des proportions stœchiométriques.

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$				$n_{\text{N}_2}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00	6,00	0,00	0,00	24,00	30,00
Interm.	$\xi$	$2,00 - \xi$	$6,00 - 3\xi$	$2\xi$	$3\xi$	24,00	$30,00 + 2\xi$
Final	$\xi_f = 2,00$	0,00	0,00	4,00	6,00	24,00	34,00

### ☆☆ III Équilibre... ou pas !

- 1) a – Par définition,  $K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$ . On exprime donc le quotient de réaction avec les activités à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{O}_2,\text{eq}}}{p^\circ}$$

- b – On a la valeur de  $K^\circ$  et la valeur de  $p^\circ$  : de l'équation précédente on isole  $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$  :

$$p_{\text{O}_2,\text{eq}} = K^\circ p^\circ \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 0,50 \\ p^\circ = 1,00 \text{ bar} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{p_{\text{O}_2,\text{eq}} = 0,50 \text{ bar} = 5,0 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

- c – Avec la loi des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{O}_2,\text{eq}} V = n_{\text{O}_2,\text{eq}} RT \Leftrightarrow n_{\text{O}_2,\text{eq}} = \frac{p_{\text{O}_2,\text{eq}} V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1068,15 \text{ K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{n_{\text{O}_2,\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}}$$

- 2) Cas 1 :

Équation		$2\text{BaO}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$			$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20	0,00	0,00	0,00
Interm. (mol)	$\xi$	$0,20 - 2\xi$	$2\xi$	$\xi$	$\xi$
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,088	0,112	0,056	0,056

- a – On change juste  $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$  de la première question en  $p_{\text{O}_2,0}$  ; sachant qu'on commence sans gaz dans l'enceinte, cette pression est nulle :

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} = 0$$

On a donc  $Q_{r,0} < K$ , et l'évolution se fait en sens direct.

b – Voir tableau.

c –



### Outils TM2.1 : État d'équilibre

Pour trouver l'état final dans cette situation, **on détermine  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que  $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,056$  mol comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que  $n_{\text{O}_2, f} = \xi_f$ , donc si c'est un équilibre  $\xi_{\text{eq}} = 0,056$  mol.

L'avancement est maximal si  $\text{BaO}_2$  est limitant : on trouve donc  $\xi_{\text{max}}$  en résolvant  $0,20 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ , c'est-à-dire  $\xi_{\text{max}} = 0,1$  mol.

La valeur est finale  $\xi_f$  est la plus petite valeur (en valeur absolue) de  $\xi_{\text{eq}}$  et  $\xi_{\text{max}}$  ; or ici  $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$  : il y a donc bien équilibre, et on a

$$\xi_f = \xi_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$$

d – Voir tableau.

3) Cas 2 :

Équation		$2\text{BaO}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{BaO}(\text{s})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	$\xi$	$0,10 - 2\xi$		$2\xi$		$\xi$	$\xi$
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,00		0,10		0,05	0,05

a – On a toujours aucun gaz au départ, donc ici aussi

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} = 0$$

et la réaction est en sens direct.

b – Voir tableau.

c – Même procédé : **on détermine  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que  $n_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,056$  mol comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que  $n_{\text{O}_2, f} = \xi_f$ , donc si c'est un équilibre  $\xi_{\text{eq}} = 0,056$  mol.

L'avancement est maximal si  $\text{BaO}_2$  est limitant : on trouve donc  $\xi_{\text{max}}$  en résolvant  $0,10 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ , c'est-à-dire  $\xi_{\text{max}} = 0,050$  mol.

La valeur est finale  $\xi_f$  est la plus petite valeur (en valeur absolue) de  $\xi_{\text{eq}}$  et  $\xi_{\text{max}}$  ; or ici  $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$  : il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}$$

d – Voir tableau.

4) Cas 3 :

Équation		$2\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10      0,050      0,10	0,10
Interm. (mol)	$\xi$	$0,10 - 2\xi$ $0,050 + 2\xi$ $0,10 + \xi$	$0,10 + \xi$
Final (mol)	$\xi = \xi_f$	0,15      0,00      0,075	0,075

a – On a cette fois du gaz au départ, donc ici

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{O}_2,0}}{p^\circ} \Leftrightarrow \boxed{Q_{r,0} = \frac{n_{\text{O}_2,0}RT}{Vp^\circ}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_{\text{O}_2,0} = 0,10 \text{ mol} \\ T = 1069,15 \text{ K} \\ V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{cases}$$

A.N. :  $Q_{r,0} = 0,89$

Cette fois,  $Q_{r,0} > K$  donc la réaction se fait en sens indirect.

b – Voir tableau.



### Attention TM2.1 : Tableau sens indirect

Le procédé de remplissage du tableau **ne doit pas changer** même si la réaction se fait dans le sens indirect : les coefficients stœchiométriques de la réaction n'ont pas changé, donc les facteurs devant des  $\xi(t)$  non plus.

Certes, on aura  $\xi < 0$  mais il est plus naturel et moins perturbant de garder la forme de base du remplissage du tableau plutôt que de s'embêter à repenser l'écriture du tableau.

c – Même procédé : **on détermine  $\xi_{\text{eq}}$  s'il y avait équilibre, et on regarde si c'est compatible avec  $\xi_{\text{max}}$  si la réaction était totale.**

S'il y a équilibre, ça veut dire que  $n_{\text{O}_2,\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$  comme déterminé au début. Or, le tableau nous indique que  $n_{\text{O}_2,f} = 0,10 + \xi_f$ , donc si c'est un équilibre  $\xi_{\text{eq}} = -0,044 \text{ mol}$ .

L'avancement est maximal si BaO ou O<sub>2</sub> sont limitant : on résout donc

$$\begin{cases} n_{\text{BaO},0} + 2\xi_{\text{max}} = 0 \\ n_{\text{O}_2,0} + \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol} \\ \xi_{\text{max}} = -0,050 \text{ mol} \end{cases}$$

Le seul  $\xi_{\text{max}}$  possible est le plus petit **en valeur absolue**, c'est-à-dire  $\xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol}$ .

La valeur est finale  $\xi_f$  est la plus petite valeur **en valeur absolue** de  $\xi_{\text{eq}}$  et  $\xi_{\text{max}}$  ; or ici  $|\xi_{\text{eq}}| > |\xi_{\text{max}}|$  : il n'y a donc **pas équilibre**, et on a

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol}$$

d – Voir tableau.

## ★☆☆ IV Équilibre en solution aqueuse

1) Pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule  $Q_{r,0}$  et on le compare à  $K^\circ$  :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0[\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0[\text{F}^-]_0} = 0 < K^\circ}$$

La réaction évoluera donc **dans le sens direct**.

Pour trouver l'avancement à l'équilibre, on dresse le tableau d'avancement, que l'on peut directement faire en concentrations puisque le volume ne varie pas (ce qui est toujours le cas cette année) :

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{F}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$c$		$c$		0		0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$		$x_{\text{eq}}$

D'après la loi d'action des masses, on a

$$K^\circ = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(c - x_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{x_{\text{eq}}}{c - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \sqrt{K^\circ}(c - x_{\text{eq}})$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 10^{-1,60} \\ c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

A.N. :  $x_{\text{eq}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En encadrant le résultat, on vérifie la cohérence physico-chimique de la réponse : ici c'est bien cohérent de trouver  $x_{\text{eq}} > 0$  puisqu'on avait déterminé que la réaction se faisait dans le sens direct.

- 2) De la même manière, pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule  $Q_{r,0}$  et on le compare à  $K$  :

$$Q_{r,0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0[\text{HF}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0[\text{F}^-]_0} = \frac{c^2}{c^2} = 1 > K^\circ$$

La réaction évoluera donc **dans le sens indirect**.

On effectue un bilan de matière grâce à un tableau d'avancement :

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{F}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{HF}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$c$		$c$		$c$		$c$
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c - x_{\text{eq}}$		$c - x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$		$c + x_{\text{eq}}$

D'après la loi d'action des masses, on a

$$K^\circ = \frac{(c + x_{\text{eq}})^2}{(c - x_{\text{eq}})^2} \Leftrightarrow \sqrt{K^\circ} = \frac{c + x_{\text{eq}}}{c - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow c + x_{\text{eq}} = \sqrt{K^\circ}(c - x_{\text{eq}})$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{\sqrt{K^\circ} + 1}c \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 10^{-1,60} \\ c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

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

De même que précédemment, on vérifie qu'il est logique de trouver  $x_{\text{eq}} < 0$  : la réaction se fait bien dans le sens indirect.



## V Ions mercure

- 1) On détermine les concentrations en mercure (I) et (II) :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = c'_2 = 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}{}_{(\text{aq})}] = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = c'_1 = 0,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer le quotient de réaction initial, avec  $a(\text{Hg}_{(l)}) = 1$  :

$$Q_{r,0} = \frac{c'_1}{c'_2} = 2 < K \quad \Rightarrow \quad \text{évolution sens direct}$$

2) On dresse le tableau d'avancement en concentration :

Équation		$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Hg}_{(\text{l})}$	=	$\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$
Initial	$x = 0$	$c'_2$		excès		$c'_1$
Interm.	$x$	$c'_2 - \xi$		excès		$c'_1 + \xi$
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c'_2 - \xi_f$		excès		$c'_1 + \xi_f$

Par la loi d'action des masses, on trouve en effet

$$K^\circ = \frac{c'_1 + x_{\text{eq}}}{c'_2 - x_{\text{eq}}} \Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{K^\circ c'_2 - c'_1}{K^\circ + 1} = 0,387 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ce qui est bien inférieur à  $x_{\text{max}} = c'_2 = 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  : l'équilibre est atteint.