TD application : Transformation et équilibre chimique

☆ I Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

1 On considère les réactions numérotées (1) et (2) ci-dessous :

$$(1)\quad 4\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,Cu_2O_{(s)} \quad K_1^\circ \qquad \text{et} \qquad (2)\quad 2\,Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} = 4\,CuO_{(s)} \quad K_2^\circ$$

Exprimer les constantes d'équilibre des trois réactions ci-dessous en fonction de K_1° et K_2° :

$$(3)\quad 8\,Cu_{(s)} + 2\,O_{2(g)} = 4\,Cu_2O_{(s)} \quad K_3^\circ \quad ; \quad (4)\quad 2\,Cu_2O_{(s)} = 4\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} \quad K_4^\circ$$
$$(5)\quad 2\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\,CuO_{(s)} \quad K_5^\circ$$

☆ II Transformations totales

Compléter les tableaux suivants. Les gaz seront supposés parfaits. Dans la ligne intermédiaire, on demande d'exprimer la quantité de matière en fonction de l'avancement molaire $\xi(t)$ à un instant t quelconque.

1 Réaction de l'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse, à $T = 25\,°C$ dans un volume $V = 10{,}0\,L$:

Équation		$\ldots NO_{(g)} + \ldots O_{2(g)} \rightarrow \ldots NO_{2(g)}$			$n_{tot,gaz}$	P_{tot}(bar)
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00		
Interm. (mol)	ξ					
Final (mol)	$\xi_{max} =$					

2 Réaction de combustion de l'éthanol dans l'air. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Le dioxygène provient de l'air, qui contient 20% de O_2 et 80% de N_2 en fraction molaire.

Équation (mol)		$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$				n_{N_2}	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$	2,00					
Interm.	ξ						
Final	$\xi_{max} =$						

☆ III Équilibres en solutions aqueuses

Considérons un système de volume constant évoluant selon la réaction d'équation chimique :

$$CH_3COOH_{(aq)} + F^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HF_{(aq)} \qquad K^\circ(25\,°C) = 10^{-1{,}60}$$

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

1 $[CH_3COOH]_0 = [F^-]_0 = c = 0{,}1\,mol\cdot L^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_0 = [HF]_0 = 0$

2 $[CH_3COOH]_0 = [F^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = [HF]_0 = c = 0{,}1\,mol\cdot L^{-1}$

Les ions mercure (II) Hg^{2+} peuvent réagir avec le métal liquide (insoluble dans l'eau) mercure Hg pour donner les ions mercure (I) $Hg_2{}^{2+}$ selon l'équilibre chimique ci-dessous :

$$Hg^{2+}_{(aq)} + Hg_{(l)} = Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)} \qquad K^\circ(25\,°C) = 91$$

3 Dans quel sens évolue un système obtenu en mélangeant du mercure liquide en large excès avec $V_1 = 40{,}0\,mL$ d'une solution de nitrate de mercure (I) à $c_1 = 1{,}0\times10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$ et $V_2 = 10{,}0\,mL$ d'une solution de nitrate de mercure (II) à $c_2 = 2{,}0\times10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$?

4 Déterminer la composition finale de la solution.

☆ IV Transformation avec des solides

La chaux vive, solide blanc de formule $CaO_{(s)}$, est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire dans un four à $T = 1\,100\,\text{K}$. On modélise cette transformation par la réaction d'équation :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad K^\circ(1\,100\,\text{K}) = 0{,}358$$

1 Dans un récipient de volume $V = 10\,\text{L}$ préalablement vide, on introduit 10 mmol de calcaire à température constante $T = 1\,100\,\text{K}$. Déterminer le sens d'évolution du système chimique.

2 Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure sur l'hypothèse faite.

3 Si on part de 50 mmol de calcaire, quelle est la quantité de chaux obtenue ? Comment faire pour augmenter la quantité de chaux produite ?

TD entraînement : Transformation et équilibre chimique

☆☆ I Équilibre en phase gazeuse

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de $FeCl_3$, de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée et d'équation chimique

$$2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{tot} = 2P^\circ = 2\,bar$ et à la température constante $T_1 = 750\,K$, telle que $K^\circ(T_1) = 20{,}8$. Initialement le système contient une quantité de matière n_0 de $FeCl_3$ et de Fe_2Cl_6. Soit n_{tot} la quantité totale de matière d'espèces dans le système.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de P°.
2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la quantité de matière totale, de la pression totale P_{tot} et de P°. Calculer la valeur initiale $Q_{r,0}$ du quotient de réaction.
3. Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

On considère désormais une enceinte fermée par un piston mobile, de température constante $T_1 = 750\,K$, initialement vide. On y introduit une quantité n de $FeCl_3$ gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $P_{tot} = 2P^\circ = 2\,bar$. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

4. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $z_{eq} = \xi_{eq}/n$.

☆☆ II Équilibre... ou pas !

La dissociation du peroxyde de baryum sert à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air, selon l'équation

$$2\,BaO_{2(s)} = 2\,BaO_{(s)} + O_{2(g)} \qquad K^\circ(795\,^\circ C) = 0{,}50$$

Le volume de l'enceinte, initialement vide de tout gaz, vaut $V = 10\,L$. On rappelle que $R = 8{,}314\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$.

1. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction de la pression partielle à l'équilibre $P_{O_2,eq}$.
2. En déduire la valeur numérique de $P_{O_2,eq}$.
3. Calculer la quantité de matière de dioxygène qui permet d'atteindre cette pression dans l'enceinte.

Cas 1 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,20		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

4. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,0}$ et en déduire le sens d'évolution du système.
5. Compléter le tableau d'avancement en remplissant la ligne intermédiaire dans le tableau en fonction de ξ.
6. Déterminer ξ_f en précisant si l'équilibre est atteint ou pas. On rappelle que l'équilibre correspond à la coexistence de toutes les espèces.
7. Remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.
8. Mêmes questions dans le cas 2 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,00		0,00	0,00
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

9 Mêmes questions dans le cas 3 :

Équation		$2BaO_{2(s)}$	=	$2BaO_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial (mol)	$\xi = 0$	0,10		0,050		0,10	0,10
Interm. (mol)	ξ						
Final (mol)	$\xi = \xi_f$						

☆☆ III Transformations de gaz

1 On considère l'équilibre suivant :

$$H_2S_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(g)} + SO_{2(g)} \qquad K_1^\circ$$

Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1° en fonction des quantités de matière et de la pression totale à l'équilibre. En supposant les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer alors K_1° en fonction de ξ_{eq} et de la pression totale à l'équilibre.

2 On considère l'équilibre suivant :

$$2\,H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 2\,H_2O_{(g)} + 3\,S_{(l)} \qquad K_2^\circ$$

Donner l'expression de la constante d'équilibre K_2° en fonction des quantités de matière et de la pression. On introduit les réactifs avec des quantités quelconques. Faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer K_2° en fonction de ξ_{eq} et de la pression.

3 On fait brûler du méthane dans de l'oxygène :

$$\ldots CH_{4(g)} + \ldots O_{2(g)} \longrightarrow \ldots CO_{2(g)} + \ldots H_2O_{(l)}$$

Équilibrer l'équation de la réaction. Elle peut être considérée comme totale. On introduit les réactifs de façon à consommer la moitié du dioxygène. Décrire l'état final du système.

☆☆ IV Coefficient de dissociation

On considère l'équilibre de l'eau en phase gazeuse :

$$2\,H_2O_{(g)} = 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

1 On se place à 400 K sous une pression constante $P = 1{,}00$ bar. Sous quelle forme se trouve l'eau ?

2 La valeur de la constante vaut $K^\circ(400\,K) = 3{,}12 \times 10^{-59}$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

3 En supposant que l'on introduit une quantité de matière n_0 d'eau pure, calculer le coefficient de dissociation de l'eau.
Rappel : le coefficient de dissociation α est égal au rapport de la quantité ayant été dissociée sur la quantité initiale.

4 À 3 000 K, toujours sous une pression de 1 bar, le coefficient de dissociation vaut $\alpha = 0{,}30$. Calculer $K^\circ(3\,000\,K)$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.