Correction du TD d'application

☆ 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° :

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

Il suffit de trouver les relations entre les équations (3), (4), (5) et les équations (1) et (2) de constantes respectives K_1° et K_2°. On trouve alors :

a –
$$(3) = 2(1) \Leftrightarrow K_3^\circ = (K_1^\circ)^2$$

b –
$$(4) = -(1) \Leftrightarrow K_4^\circ = (K_1^\circ)^{-1}$$

c –
$$(5) = \frac{(1)+(2)}{2} \Leftrightarrow K_5^\circ = (K_1^\circ \times K_2^\circ)^{1/2} = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ}$$

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

$$K_1^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \; ; \; K_2^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \; ; \; K_3^\circ = \frac{P^{\circ 2}}{{P_{O_2}}^2} \; ; \; K_4^\circ = \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \; ; \; K_5^\circ = \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$$

☆ 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		$\ldots NO_{(g)}$ +	$\ldots O_{2(g)}$ →	$\ldots NO_{2(g)}$	$n_{tot,gaz}$	P_{tot}(bar)
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00		
Interm. (mol)	ξ					
Final (mol)	$\xi_{max} = 0{,}50$					

Pour la quantité totale de gaz, il suffit de sommer les quantités de matière de chacun des gaz : ici, initialement on a $n_{NO,0} + n_{O_2,0} = 3{,}00\,mol$ de gaz. Ensuite, pour la pression totale on utilise l'équation d'état des gaz parfaits :

☞ **Rappel TM2.1 : gaz parfait**

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P & \text{en Pa} \\ V & \text{en } m^3 \\ n & \text{en mol} \\ T & \text{en } \textbf{kelvin} \text{ (K)} \end{cases}$$

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

est la constante des gaz parfaits

Il faut donc convertir le volume en m^3. Pour cela, il suffit d'écrire

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

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 $T = 298{,}15\,\text{K}$. On peut donc faire l'application numérique pour P_{tot} initial.

On remplit la deuxième ligne du tableau avec les nombres stœchiométriques algébriques des constituants en facteur de chaque ξ, 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 ξ : 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 1ξ. En cours de réaction, la pression totale dépend donc de ξ : $P_{\text{tot}} = (3{,}00 - \xi)RT/V$.

Enfin, pour trouver le réactif limitant, on résout :

$$\left\{\begin{array}{rcl} n_{\text{NO},0} - 2\xi_{\max,1} &=& 0 \\ n_{\text{O}_2,0} - \xi_{\max,2} &=& 0 \end{array}\right. \Leftrightarrow \left\{\begin{array}{rcl} \xi_{\max,1} &=& 0{,}50\,\text{mol} \\ \xi_{\max,2} &=& 1{,}00\,\text{mol} \end{array}\right.$$

La seule valeur possible est la plus petite, $\xi_{\max} = \xi_{\max,1} = 0{,}50\,\text{mol}$: 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_{tot}. D'où le tableau :

Équation		$2\text{NO}_{(g)}$	+ $\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{NO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$	P_{tot}(bar)
Initial (mol)	$\xi = 0$	1,00	2,00	0,00	3,00	7,44
Interm. (mol)	ξ	$1{,}00 - 2\xi$	$2{,}00 - \xi$	2ξ	$3{,}00 - \xi$	$\frac{(3{,}00-\xi)RT}{V}$
Final (mol)	$\xi_{\max} = 0{,}50$	0,00	1,50	1,00	2,50	6,20

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)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$+	$3\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{CO}_{2(g)}$	+ $3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	n_{N_2}	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00					
Interm.	ξ						
Final	$\xi_{\max} = 2{,}00$						

Pour une réaction $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$, le fait que les réactifs soient introduits dans les proportions stœchiométriques se traduit par

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

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

On suppose qu'on commence sans CO_2 ou H_2O initialement, puisque rien n'est indiqué ; en revanche, on sait qu'il y a déjà du diazote dans le milieu puisque le dioxygène vient de l'air, comme c'est indiqué. Comme il y a 80% de N_2 pour 20% de O_2, cela veut dire qu'il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène, donc 24,00 mol.

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

Équation (mol)		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$+	$3\text{O}_{2(g)}$	→ $2\text{CO}_{2(g)}$	+ $3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	n_{N_2}	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	2,00	6,00	0,00	0,00	24,00	30,00
Interm.	ξ	$2{,}00 - \xi$	$6{,}00 - 3\xi$	2ξ	3ξ	24,00	$30{,}00 + 2\xi$
Final	$\xi_{\max} = 2{,}00$	0,00	0,00	4,00	6,00	24,00	34,00

☆ **♥ Attention TM2.1 : Tableaux d'avancements avec gaz**

- ◇ Il faut penser à la colonne **quantité totale de gaz** ;
- ◇ Il ne faut pas oublier d'inclure les **gaz inertes** dans cette colonne !
- ◇ Il faut par contre faire attention à ne **pas inclure les solutés, solides ou liquides** dans cette colonne !

☆ ## III Équilibres en solutions aqueuses

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

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

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

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

Pour déterminer le sens d'évolution du système, on calcule $Q_{r,0}$ et on le compare à K° :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{[CH_3COO^-]_0[HF]_0}{[CH_3COOH]_0[F^-]_0} = 0 < K^\circ}$$

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		$CH_3COOH_{(aq)}$	+ $F^-_{(aq)}$	= $CH_3COO^-_{(aq)}$	+ $HF_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c	c	0	0
Final	$x_f = x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

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

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

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

$$\text{A.N. :} \quad \underline{x_{eq} = 1{,}4\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

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

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

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

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{[CH_3COO^-]_0[HF]_0}{[CH_3COOH]_0[F^-]_0} = \frac{c^2}{c^2} = 1 > K^\circ}$$

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

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

Équation		$CH_3COOH_{(aq)}$	+ $F^-_{(aq)}$	= $CH_3COO^-_{(aq)}$	+ $HF_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c	c	c	c
Final	$x_f = x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c - x_{eq}$	$c + x_{eq}$	$c + x_{eq}$

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

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

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

$$\text{A.N. :} \quad \underline{x_\text{eq} = -7{,}3\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

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.

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 :

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

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

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

$$[Hg^{2+}_{(aq)}] = \frac{c_2V_2}{V_1+V_2} = c_2' = 0{,}4\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)}] = \frac{c_1V_1}{V_1+V_2} = c_1' = 0{,}8\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{c_1'}{c_2'} = 2 < K^\circ} \quad \Longrightarrow \quad \text{évolution sens direct}$$

4 Déterminer la composition finale de la solution.

On dresse le tableau d'avancement en concentration :

Équation		$Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$Hg_{(l)}$	=	$Hg_2{}^{2+}{}_{(aq)}$
Initial	$x = 0$	c_2'		excès		c_1'
Interm.	x	$c_2' - x$		excès		$c_1' + x$
Final	$x_f = x_\text{eq}$	$c_2' - x_\text{eq}$		excès		$c_1' + x_\text{eq}$

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

$$K^\circ = \frac{c_1'+x_\text{eq}}{c_2'-x_\text{eq}} \Leftrightarrow \boxed{x_\text{eq} = \frac{K^\circ c_2' - c_1'}{K^\circ+1} = 0{,}387\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

ce qui est bien inférieur à $x_\text{max} = c_2' = 0{,}4\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'équilibre est atteint. D'où la composition finale :

$$\underline{[Hg^{2+}] = c_2' - x_\text{eq} = 1{,}3\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \qquad \text{et} \qquad \underline{[Hg_2{}^{2+}] = c_1' + x_\text{eq} = 1{,}19\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

☆ 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.

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 :

$$\boxed{Q_{r,0} = \frac{P_{CO_2,0}}{P^\circ} = 0 < K^\circ}$$

La réaction se fait bien dans le sens direct.

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.

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

$$P_{\mathrm{CO_2,eq}} = K^\circ P^\circ$$
$$\Leftrightarrow n_{\mathrm{CO_2,eq}} = \frac{P_{\mathrm{CO_2,eq}} V}{RT} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}$$

Or, un tableau d'avancement donne que $n_{\mathrm{CO_2,eq}} = \xi_{\mathrm{eq}}$; on trouve donc

$$\boxed{\xi_{\mathrm{eq}} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ &= 0{,}358 \\ V &= 10 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \\ T &= 1\,100\,\mathrm{K} \\ P^\circ &= 1\,\mathrm{bar} \\ R &= 8{,}314\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \end{cases}$$

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

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

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

$$\underline{\xi_f = \xi_{\max} = 10\,\mathrm{mmol}}$$

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

Équation		$\mathrm{CaCO_{3(s)}}$ =	$\mathrm{CaO_{(s)}}$ +	$\mathrm{CO_{2(g)}}$	$n_{\mathrm{tot,gaz}}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	10	0	0	0
Interm. (mmol)	ξ	$10 - \xi$	ξ	ξ	ξ
Final (mmol)	$\xi_f = \xi_{\max}$	0	10	10	10

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 ?

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. Ici $\xi_{\max} = 50\,\mathrm{mmol} > \xi_{\mathrm{eq}} = 39\,\mathrm{mmol}$: l'équilibre est atteint et $\xi_f = \xi_{\mathrm{eq}}$. On obtient donc $\underline{n_{\mathrm{CaO}} = 39\,\mathrm{mmol}}$ de chaux, et il reste 11 mmol de calcaire.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer la quantité de $\mathrm{CO_{2(g)}}$: 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** $\mathrm{CO_{2(g)}}$.