Soutien 4 : Déterminer l'état final d'un système siège d'une réaction chimique

Méthode générale

Étape 1 : Écriture du tableau d'avancement

- Tableau d'avancement avec l'avancement écrit ξ
- On ajoute une colonne n_{tot}^{g} pour les réactions en phase gaz.

Étape 2 : Expression de Q_r comme une fonction de l'avancement ξ

Étape 3 : Évaluation de K° et choix d'une hypothèse simplificatrice ou non

- **K° petit (K° < 10^{-3}) :** Hypothèse d'une réaction peu avancée : $\xi << n_0$
- **K° moyen (K° ≈ 1) :** Pas d'hypothèse simplificatrice.
- **K° grand (K° > 10^{3}) :** Hypothèse d'une réaction quasi-totale : $n_0 - \xi \simeq \varepsilon$

Étape 4 : Résolution de l'équation $Q_r = K°$ et détermination de $\xi_{éq}$

Étape 5 : Vérification de la cohérence entre le résultat trouvé et l'hypothèse faite

Si on a fait une hypothèse, on vérifie que l'avancement trouvé n'est pas contradictoire avec l'hypothèse effectuée. Si c'est le cas, alors il faut calculer l'avancement sans hypothèse.

Application 1 :

On étudie la réaction de dissociation du trioxyde de soufre en phase gaz :

$$2\ SO_{3(g)} = 2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

Soit l'équilibre en phase gazeuse à T = 800 K et P = 1,0 bar fixées. A l'instant initial on ajoute au réacteur n_0 = 1,0 mol de gaz SO_3 pur. La constante d'équilibre à 800 K vaut K° = 8,3 10^{-11}.

Déterminer la composition exacte du système à l'état final, en effectuant une approximation raisonnable aux vues de la valeur de la constante d'équilibre.

Dans cet exemple, K°< 10^{-3} □ on peut supposer la réaction peu avancée.

On commence par faire un tableau d'avancement :

	$2\ SO_{3(g)}$ =	$2\ SO_{2(g)}$ +	O_2	$n_{tot,gaz}$
État initial	n_0	0	0	n_0
État final	$n_0 - 2\xi \simeq n_0$ (d'après l'hypothèse)	2ξ	ξ	$n_0 + \xi \simeq n_0$ (d'après l'hypothèse)

À l'équilibre, K° = $Q_{r,eq}$ $\Rightarrow$ $K^\circ = \frac{p_{SO_2}^2 \times p_{O_2}}{p_{SO_3}^2 \times p^\circ} = \frac{x_{SO_2}^2 \times p^2 \times x_{O_2} \times p}{x_{SO_3}^2 \times p^2 \times p^\circ} = \frac{\left(\frac{n_{SO_2}}{n_{tot}}\right)^2 \times \frac{n_{O_2}}{n_{tot}}}{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_{tot}}\right)^2} \times \frac{p}{p^\circ} = \frac{n_{SO_2}^2 \times n_{O_2}}{n_{SO_3}^2 \times n_{tot}} \times \frac{p}{p^\circ}$

On injecte alors les valeurs des quantités de matière écrites dans le tableau d'avancement. A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(2\xi_{eq})^2 \times \xi_{eq}}{n_0^2 \times n_0} \times \frac{p}{p^\circ} = \frac{4\xi_{eq}^3}{n_0^3} \times \frac{p}{p^\circ}$$

Donc :

$$\xi_{eq} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ \times n_0^3 \times p^\circ}{4p}} = 2,8 \times 10^{-4}\ mol$$

On observe que $\xi \ll n_0$ $\Rightarrow$ l'hypothèse est validée : la réaction est peu avancée.

<u>À l'état final, le système est constitué de :</u>

- $n_{SO_3} = 1,0\ mol$
- $n_{SO_2} = 2 \times \xi_{eq} = 5,6 \times 10^{-4}\ mol$
- $n_{O_2} = \xi_{eq} = 2,8 \times 10^{-4}\ mol$

<u>Application 2 :</u>

On considère l'équilibre de formation du complexe $[MgY]^{2-}$ synthétisé par l'action du ligand EDTA, noté Y^{4-}, avec le cation Mg^{2+}. L'équation de la réaction s'écrit, toutes les espèces étant dissoutes en solution aqueuse :

$Mg^{2+} + Y^{4-} = [MgY]^{2-}$ K° = $10^{8,7}$ à 298 K

A l'instant initial, on introduit 0,1 mole de Mg^{2+} et 0,1 mole de Y^{4-} dans 1 litre d'eau.

Déterminer la composition exacte du système à l'état final, en effectuant une approximation raisonnable aux vues de la valeur de la constante d'équilibre.

Dans cet exemple, K°> 10^3 $\Rightarrow$ on peut supposer la réaction totale.

On commence par faire un tableau d'avancement :

	Mg^{2+} +	Y^{4-} =	$[MgY]^{2-}$
État initial	n_0	n_0	0
État final	$n_0 - \xi$ ≃ ε (d'après l'hypothèse)	$n_0 - \xi$ ≃ ε (d'après l'hypothèse)	n_0

À l'équilibre, K° = $Q_{r,eq}$ $\Rightarrow$ $K^\circ = \frac{[MgY^{2-}]_{éq} c^\circ}{[Mg^{2+}]_{éq}[Y^{4-}]_{éq}}$

On injecte alors les valeurs des quantités de matière écrites dans le tableau d'avancement. A l'équilibre :

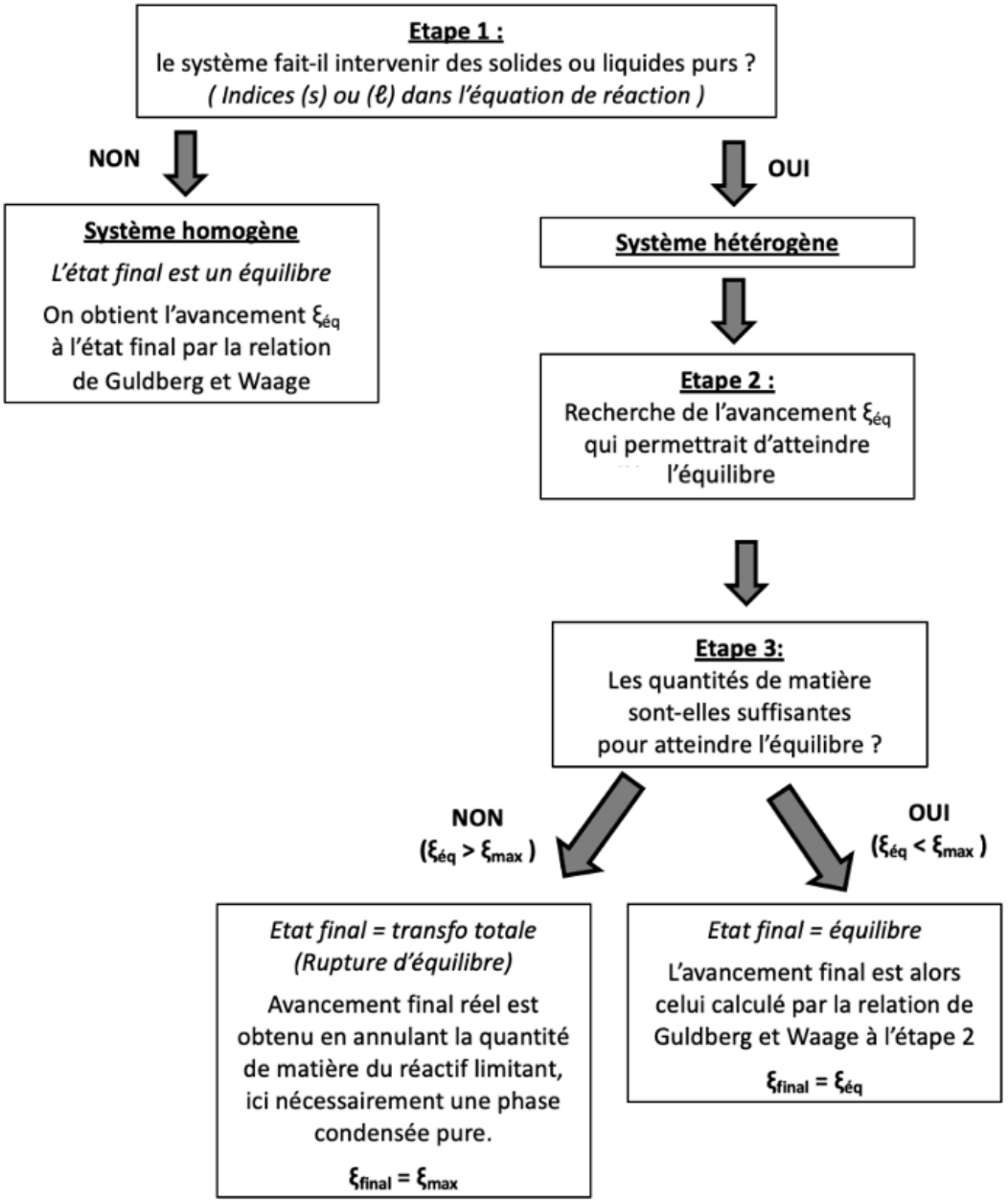
$$K^\circ = \frac{\frac{n_0}{V} c^\circ}{\left(\frac{\epsilon}{V}\right)^2} = \frac{n_0 c^\circ V}{\epsilon^2} \Rightarrow \epsilon = \sqrt{\frac{n_0 c^\circ V}{K^\circ}} = 1 \times 10^{-5}\ mol$$

On observe que $\epsilon \ll n_0$ $\Rightarrow$ L'hypothèse est validée : la réaction est totale.

À l'état final, le système est constitué de :

- $n_{[MgY]^{2-}} = 0,1\ mol$
- $n_{Mg^{2+}} = n_{Y^{4-}} = 1 \times 10^{-5}\ mol$

Cas d'un système hétérogène



Application 3 :

A T = 850 K, l'oxyde mercurique se décompose en mercure liquide et dioxygène gazeux selon :

$$2\ HgO_{(s)} = 2\ Hg_{(l)} + O_{2(g)} \qquad K° = 437 \quad à \quad T = 850\ K$$

On chauffe n_0 = 0,10 mol d'oxyde de mercure solide à 850 K dans un récipient fermé de volume invariable V = 2,24 L, dans lequel on a préalablement fait le vide.

1. A-t-on rupture d'équilibre ? Déterminer les quantités de matières de chaque espèce et la pression totale du système à l'état final.

• Vu la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre, il n'est pas possible de faire une hypothèse ici. On commence quand même par faire un tableau d'avancement pour ce système.

	$2\ HgO_{(s)}$ =	$2\ Hg_{(l)}$ +	$O_{2(g)}$
État initial	n_0	0	0
État final	$n_0 - 2\xi$	$n_0 - 2\xi$	ξ

À l'équilibre, $K° = Q_{r,eq}$ Il faut donc écrire le quotient réactionnel pour cet équilibre. On rappelle que l'activité d'un constituant solide (seul dans sa phase) et d'un constituant liquide vaut 1.

On en déduit :

$$K° = Q_{r,éq} = \frac{1 \times \left(\frac{P_{O_2}}{P°}\right)}{1}$$

En appliquant la **loi des gaz parfaits** (attention aux unités) : $P_{O_2} = \frac{n_{O_2} R\, T}{V} = \frac{\xi RT}{V}$

Ainsi : $K° = \frac{\xi_{eq} R\, T}{V\, P°} \Longrightarrow \xi_{eq} = \frac{K° \times V \times P°}{RT} = \frac{437 \times 2{,}24 \times 10^{-3} \times 10^5}{8{,}31 \times 850} = 13{,}9\ mol$

• Vérifions que les quantités de matière introduites sont suffisantes pour atteindre l'équilibre. Si la réaction est totale, le réactif limitant $HgO_{(s)}$ est épuisé : $n_0 - 2\xi_{max} = 0 \Longrightarrow \xi_{max} = \frac{n_0}{2} = 0{,}050\ mol$

• Dans ce cas, $\xi_{max} < \xi_{eq}$ **Il y a rupture d'équilibre.** L'état final correspond au cas de la transformation totale.

À l'état final, le système est constitué de :

- $n_{HgO(s)} = 0\ mol$
- $n_{Hg(l)} = 2\,\xi_{max} = 0{,}10\ mol$
- $n_{O_2(g)} = \xi_{max} = 0{,}05\ mol$. On en déduit la pression : $p = p_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V} = \frac{0{,}050 \times 8{,}31 \times 850}{2{,}24 \times 10^{-3}} = 1{,}6 \times 10^5 Pa$

2. Quelle quantité de $HgO_{(s)}$ faut-il ajouter à ce système pour que l'équilibre soit établi ?

Pour pouvoir atteindre l'état d'équilibre, il faut introduire plus que 2 × 13,9 mol $HgO_{(s)}$ (le 2 vient du coefficient stoechiométrique de la réaction). On peut donc proposer d'en ajouter 28 moles.