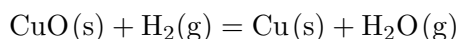


TD T2 : Etude thermodynamique des transformations chimiques (bonus)

Exercice 1: Réduction de l'oxyde de cuivre



On considère la réduction de l'oxyde de cuivre CuO modélisée par l'équation suivante :



La réaction a lieu dans une enceinte fermée de 5,00 L et à 800 °C. La constante de la réaction à cette température vaut $K^o = 4,00 \cdot 10^3$.

- 1) On introduit 0,100 mol d'oxyde de cuivre et 0,050 mol de dihydrogène. Déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Au vu de la constante, on va procéder avec la méthode de la réaction équilibrée. On dresse le tableau d'avancement :

	CuO(s)	+	2 H ₂ (g)	=	Cu(s)	+	H ₂ O(g)	$n_{tot,gaz}$
EI	$n_{\text{CuO},o}$		$n_{\text{H}_2,o}$		0		0	$n_{\text{H}_2,o}$
EC	$n_{\text{CuO},o} - \xi$		$n_{\text{H}_2,o} - \xi$		ξ		ξ	$n_{\text{H}_2,o}$
EF : ξ_{eq}	$n_{\text{CuO},o} - \xi_{eq}$		$n_{\text{H}_2,o} - 2\xi_{eq}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}	$n_{\text{H}_2,o}$

Ecrivons maintenant le quotient de réaction :

$$\begin{aligned}
 Q_r &= \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{CuO}} a_{\text{H}_2}} \\
 &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \\
 &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} \\
 &= \frac{\xi}{n_{\text{H}_2,o} - \xi}
 \end{aligned}$$

On suppose que l'état final est à l'équilibre. On peut alors appliquer la LAM :

$$Q_{r,eq} = K^o$$

On résout donc l'équation :

$$K^o = \frac{\xi_{eq}}{n_{\text{H}_2,o} - \xi_{eq}}$$

Donc :

$$\xi_{eq} = \frac{K^o n_{\text{H}_2,o}}{1 + K^o}$$

L'application numérique donne :

$$\xi_{eq} = 4,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On a donc à l'état final :

— $5,01 \cdot 10^{-2}$ mol de CuO

- $1,00 \cdot 10^{-5}$ mol de H_2
- $4,99 \cdot 10^{-2}$ mol de Cu et de H_2O

On valide cet état final, c'est donc bien un état d'équilibre.

- 2) On introduit 0,0100 mol d'oxyde de cuivre et 0,050 mol de dihydrogène. Déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Le raisonnement de la question précédente peut s'appliquer jusqu'au calcul de l'état final, puisque la quantité d'oxyde de cuivre n'intervient pas avant. On a donc, en *supposant* l'équilibre :

$$\xi_{eq} = \frac{K^o n_{H_2,o}}{1 + K^o} = 4,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Lors du calcul de l'état final, on se rend compte que la quantité de CuO est négative. Cela n'est pas possible : il n'y a pas eu assez de matière pour atteindre l'équilibre. Il y a rupture d'équilibre. On trouve l'avancement final car CuO est limitant :

$$\xi_{max} = n_{CuO,o} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

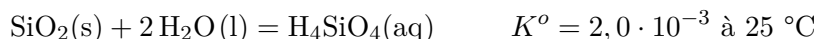
On a donc à l'état final :

- 0 mol de CuO
- $4,00 \cdot 10^{-2}$ mol de H_2
- $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol de Cu et de H_2O

Exercice 2: Dissolution de la silice



La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2 , représente 60% de la composition de la croûte terrestre. C'est par exemple le principal composant du sable. On s'intéresse à la dissolution de la silice pure amorphe $SiO_2(s)$ à 25 °C. La dissolution de la silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant où l'on retrouve la forme dissoute de la silice H_4SiO_4 :



- 1) On place dans 1,0 L d'eau 0,010 mol de silice $SiO_2(s)$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Au vu de la constante, on va procéder avec la méthode de la réaction équilibrée. On dresse le tableau d'avancement :

	$SiO_2(s)$	$+ 2 H_2O(l)$	$=$	$H_4SiO_4(aq)$
EI	$n_{SiO_2,o}$	<i>Solvant</i>		0
EC	$n_{SiO_2,o} - \xi$			ξ
EF : ξ_{eq}	$n_{SiO_2,o} - \xi_{eq}$			ξ_{eq}

Ecrivons maintenant le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{SiO_2} a_{H_2O}^2} = \frac{[H_4SiO_4]}{C^o}$$

On *suppose* que l'état final est à l'équilibre. On peut alors appliquer la LAM :

$$Q_{r,eq} = K^o$$

On en déduit donc :

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4]_{eq} = K^o C^o = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

$$\xi_{eq} = [\text{H}_4\text{SiO}_4]_{eq} V = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On a donc à l'état final :

- $8,0 \cdot 10^{-3}$ mol de SiO_2
- $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol de H_4SiO_4

On valide cet état final, c'est donc bien un état d'équilibre.

- 2) On place dans 1 L d'eau 0,0010 mol de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$. Prévoir le sens d'évolution du système et déterminer la composition du système dans l'état final. Est-ce un état d'équilibre ?

Le raisonnement de la question précédente peut s'appliquer jusqu'au calcul de l'état final, puisque la quantité de silice n'intervient pas avant. On a donc, en *supposant* l'équilibre :

$$\xi_{eq} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Lors du calcul de l'état final, on se rend compte que la quantité de SiO_2 est négative. Cela n'est pas possible : il n'y a pas eu assez de matière pour atteindre l'équilibre. Il y a rupture d'équilibre. On trouve l'avancement final car SiO_2 est limitant :

$$\xi_{max} = n_{\text{SiO}_2,o} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On a donc à l'état final :

- 0 mol de SiO_2
- $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de H_4SiO_4