

Correction TD TC2 État final d'un système chimique

1 Transformations

2 Transformations totales

3 Équilibre ... ou pas !

Correction :

1. a.

$$K = Q_{\text{eq}} = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}{P^\circ}$$

b.

$$K = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}{P^\circ} \Rightarrow P(\text{O}_2)_{\text{eq}} = KP^\circ = 0,5 \text{ bar} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

c.

$$P(\text{O}_2)_{\text{eq}}V = n(\text{O}_2)_{\text{eq}}RT \Rightarrow n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}V}{RT} = 0,056 \text{ mole}$$

Dans chacun des cas suivant, les quantités initialement introduites sont indiquées en mol dans le tableau d'avancement.

2. Cas 1 :

	n_{BaO_2} (mol)	n_{BaO} (mol)	n_{O_2} (mol)
État initial $\xi = 0$	0,2	0	0
t quelconque $\xi(t)$	$0,2 - 2\xi(t)$	$2\xi(t)$	$\xi(t)$
État final $\xi_f = \xi_{\text{eq}} = 0,056$	$0,2 - 2\xi_f$ $= 0,088$	$2\xi_f$ $= 0,112$	ξ_f $= 0,056$

- $Q_i = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{initiale}}}{P^\circ} = 0 < K$ donc évolution dans le sens direct.
- On suppose qu'il y a équilibre donc dans l'état final $n_{\text{O}_2} = n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$. On en déduit que $\xi_f = 0,056 \text{ mol}$.
- Calcul de ξ_{max} : $0,2 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ donc $\xi_{\text{max}} = 0,1 \text{ mol}$
- $\xi_f < \xi_{\text{max}}$ donc il y a bien équilibre.

3. Cas 2 :

	n_{BaO_2} (mol)	n_{BaO} (mol)	n_{O_2} (mol)
État initial $\xi = 0$	0,1	0	0
t quelconque $\xi(t)$	$0,1 - 2\xi(t)$	$2\xi(t)$	$\xi(t)$
État final $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,05 \text{ mol}$	$0,1 - 2\xi_f$ $= 0$	$2\xi_f$ $= 0,1$	ξ_f $= 0,05$

- $Q_i = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{initiale}}}{P^\circ} = 0 < K$ donc évolution dans le sens direct.
- On suppose qu'il y a équilibre donc dans l'état final $n_{\text{O}_2} = n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 0,056 \text{ mol}$. On en déduit que $\xi_f = 0,056 \text{ mol}$.
- Calcul de ξ_{max} : $0,1 - 2\xi_{\text{max}} = 0$ donc $\xi_{\text{max}} = 0,05 \text{ mol}$
- $\xi_f > \xi_{\text{max}}$ ABSURDE donc il n'y a pas équilibre dans l'état final.

4. Cas 3 :

	n_{BaO_2} (mol)	n_{BaO} (mol)	n_{O_2} (mol)
État initial $\xi = 0$	0,1	0,05	0,1
t quelconque $\xi(t)$	$0,1 - 2\xi(t)$	$0,05 + 2\xi(t)$	$0,1 + \xi(t)$
État final $\xi_f = \xi_{\text{max}} = -0,025$ mol	$0,1 - 2\xi_f$ $= 0,15$	$0,05 + 2\xi_f$ $= 0$	$0,1 + \xi_f$ $= 0,075$

- $Q_i = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{initiale}}}{P^\circ} = \frac{n(\text{O}_2)_{\text{initiale}} RT}{V} = 0,89 > K$ donc évolution dans le sens indirect.
- On suppose qu'il y a équilibre donc dans l'état final $n_{\text{O}_2} = n(\text{O}_2)_{\text{eq}} = 0,056$ mol. On en déduit que

$$0,1 + \xi_f = 0,056 \Rightarrow \xi_f = 0,056 - 0,1 = -0,044 \text{ mol}$$

ξ_f négatif est cohérent avec une évolution dans le sens indirecte.

- avec $\xi_f = 0,044$ mol on a $n_{\text{BaO}} = -0,025$ mol ABSURDE. Il n'y a pas assez de BaO pour atteindre l'équilibre. Il devient limitant et disparaît totalement.
- Calcul de ξ_{max} avec BaO comme limitant

$$0,05 + 2\xi_{\text{max}} = 0 \Rightarrow \xi_{\text{max}} = -0,025 \text{ mol}$$

4 Combinaisons de réactions pour évaluer une constante d'équilibre

5 Équilibre avec des solides

Correction :

1 Comme on ne part que de calcaire, la réaction ne peut avoir lieu que dans le sens direct. Pour le « confirmer », calculons le quotient réactionnel Q . Les deux solides étant purs, leur activité vaut 1, et le quotient réactionnel est égal à l'activité en CO_2 . Comme il s'agit d'un gaz parfait pur sa pression partielle est égale à la pression totale p dans l'enceinte, d'où

$$Q = \frac{p}{p^\circ} \quad \text{avec } p = 0 \text{ dans l'état initial, d'où } Q_0 = 0 < K.$$

Au cours de la réaction, du CO_2 est produit et Q augmente pour se rapprocher de K . Deux situations sont possibles :

- ▷ si le dernier grain de calcaire disparaît, Q n'a pas atteint K et la transformation s'arrête : la dissociation est rigoureusement totale ;
- ▷ s'il y a suffisamment de calcaire alors la transformation s'arrête lorsque $Q = K$, l'état final est un état d'équilibre.

2 Supposons l'équilibre atteint. Dans ce cas, la pression à l'équilibre vaut $p_{\text{eq}} = K p^\circ$, ce qui signifie d'après l'équation d'état des gaz parfaits que la quantité de matière de CO_2 produite par la réaction, égale à l'avancement à l'équilibre (se montre avec un tableau d'avancement), vaut

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{V K p^\circ}{RT} = 39 \text{ mmol}.$$

Or le même bilan de matière montre que l'avancement maximal de la réaction ξ_{max} est égal à la quantité de matière initiale en calcaire, soit 10 mmol. On trouve donc $\xi_{\text{eq}} > \xi_{\text{max}}$, ce qui est impossible, puisque cela voudrait dire qu'il reste une quantité de matière *négative* en réactif limitant. Il y a donc contradiction, l'hypothèse est fausse : **l'état d'équilibre ne peut pas être atteint et la réaction est rigoureusement totale**. Dans l'état final, le système ne contient plus du tout de CaCO_3 , mais contient $\xi_{\text{max}} = 10$ mmol de CaO solide et $\xi_{\text{max}} = 10$ mmol de CO_2 gazeux.

3 Pour toute quantité de matière de calcaire $n_0 < n$ la réaction est totale. En revanche, si $n_0 > n$ alors l'équilibre chimique est atteint lorsque l'avancement est égal à n et l'excès de calcaire ne se transformera pas, quelle que soit sa quantité. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est $n = 39$ mmol**.

6 Équilibre en solution aqueuse

Correction :

- 1** En assimilant activité et concentration, le quotient réactionnel à l'état initial vaut

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

La réaction va donc avoir lieu **dans le sens direct**.

Effectuons maintenant un bilan de matière. Comme toutes les espèces chimiques sont en solution, on peut le faire directement en termes de concentration : les quantités de matière y sont toutes proportionnelles au facteur de volume près.

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
état initial	c		c		0		0
état d'équilibre	$c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

À l'équilibre, en vertu de la loi d'action des masses,

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{HF}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} [\text{F}^-]_{\text{éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(c - x_{\text{éq}})^2} = K^\circ$$

ce qui donne

$$\frac{x_{\text{éq}}}{c - x_{\text{éq}}} = \sqrt{K^\circ} \quad \text{soit} \quad x_{\text{éq}} = \sqrt{K^\circ} (c - x_{\text{éq}}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{x_{\text{éq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} c = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

On note que $x_{\text{éq}} > 0$, ce qui confirme que la réaction se fait dans le sens direct.

- 2** En assimilant activité et concentration, le quotient réactionnel à l'état initial vaut

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

La réaction va donc avoir lieu **dans le sens inverse**.

Effectuons maintenant un bilan de matière. Comme toutes les espèces chimiques sont en solution, on peut le faire directement en termes de concentration : les quantités de matière y sont toutes proportionnelles au facteur de volume près.

	CH_3COOH	+	F^-	=	CH_3COO^-	+	HF
état initial	c		c		c		c
état d'équilibre	$c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$c + x_{\text{éq}}$		$c + x_{\text{éq}}$

À l'équilibre, en vertu de la loi d'action des masses,

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{HF}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} [\text{F}^-]_{\text{éq}}} = \frac{(c + x_{\text{éq}})^2}{(c - x_{\text{éq}})^2} = K^\circ$$

ce qui donne

$$\frac{c + x_{\text{éq}}}{c - x_{\text{éq}}} = \sqrt{K^\circ} \quad \text{soit} \quad c + x_{\text{éq}} = \sqrt{K^\circ} (c - x_{\text{éq}}) \quad \text{d'où} \quad (1 + \sqrt{K^\circ}) x_{\text{éq}} = c (\sqrt{K^\circ} - 1)$$

et enfin

$$\boxed{x_{\text{éq}} = \frac{\sqrt{K^\circ} - 1}{\sqrt{K^\circ} + 1} c = -7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

On note que $x_{\text{éq}} < 0$, ce qui confirme que la réaction se fait dans le sens inverse.

7 Équilibre en phase gazeuse

Correction :

1. La constante d'équilibre s'écrit en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de $p^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$K^\circ(T_1) = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} p^\circ}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

2. Le quotient de réaction Q s'exprime par :

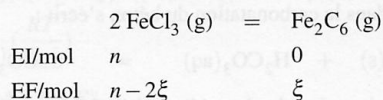
$$Q = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} n_{\text{tot}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2} \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right)^2$$

La valeur initiale Q_0 du quotient de réaction est donnée par :

$$Q_0 = 2 \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right) = 1.$$

3. Le système n'est pas initialement à l'équilibre car $Q_0 \neq K^\circ(T_1)$. Comme $Q_0 < K^\circ(T_1)$, le sens d'évolution est le sens de formation du produit (sens \rightarrow).

4. Nous dressons le tableau d'avancement de la réaction faisant apparaître la variable ξ .



L'état final est un état d'équilibre, la constante d'équilibre est vérifiée :

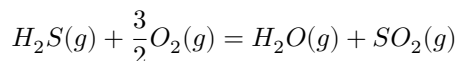
$$K^\circ(T_1) = 20,8 = \frac{\xi(n-\xi)}{(n-2\xi)^2} \left(\frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ} \right)^2 \quad \text{il vient alors :} \quad K^\circ(T_1) = 20,8 = \frac{\xi}{n} \frac{1 - \frac{\xi}{n}}{2 \left(1 - 2\frac{\xi}{n} \right)^2}$$

Résolution numérique : la seule solution acceptable de cette équation est $\xi/n = 0,462$

8 Transformations de gaz

Correction :

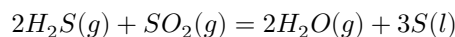
1.



	$n_{\text{H}_2\text{S}} (\text{mol})$	$n_{\text{O}_2} (\text{mol})$	$n_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol})$	$n_{\text{SO}_2} (\text{mol})$	$n_{\text{tot,gaz}} (\text{mol})$
état initial	n_0	$\frac{3}{2}n_0$	0	0	$\frac{5}{2}n_0$
état final	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$	$\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	$\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}}$

$$K_1^\circ = \frac{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^\circ} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{3/2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot,gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2} = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 \left(\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}} \right)^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}}) \left(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}} \right)^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2}$$

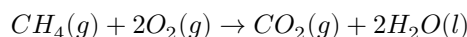
2.



	$n_{\text{H}_2\text{S}} (\text{mol})$	$n_{\text{SO}_2} (\text{mol})$	$n_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol})$	$n_{\text{S}} (\text{mol})$	$n_{\text{tot,gaz}} (\text{mol})$
état initial	n_1	n_2	0	0	$n_1 + n_2$
état final	$n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$	$n_2 - \xi_{\text{eq}}$	$2\xi_{\text{eq}}$	$3\xi_{\text{eq}}$	$n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}$

$$K_1^\circ = \frac{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^\circ} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{3/2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot,gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2} = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 \left(\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}} \right)^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}}) \left(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}} \right)^{3/2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2}$$

3. L'équation bilan équilibrée est :



On note n_0 la quantité initiale de dioxygène, la moitié seulement sera consommée au cours de la transformation. La transformation étant totale, c'est donc le méthane le réactif limitant.

	n_{CH_4} (mol)	n_{O_2} (mol)	n_{CO_2} (mol)	n_{H_2} (mol)
état initial	$\frac{1}{4}n_0$	n_0	0	0
état final	$n_0 - \xi_{\text{max}}$	$n_0 - 2\xi_{\text{max}}$	ξ_{max}	$2\xi_{\text{max}}$
$\xi_{\text{max}} = \frac{1}{4}n_0$	$= 0$	$= \frac{1}{2}n_0$	$= \frac{1}{4}n_0$	$= \frac{1}{2}n_0$

9 Coefficient de dissociation

Correction :

- 400 K = 127 °C et $P = 1$ bar donc l'eau est gazeuse
- La constante est très faible : la réaction est très peu avancée, ce qui veut dire que l'eau ne se dissocie pas (ou très peu) et que par conséquent elle est stable.
- On introduit n_0 mol d'eau à 400 K sous $P = 1$ bar.



	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol)	n_{H_2} (mol)	n_{O_2} (mol)	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)
état initial	n_0	0	0	n_0
état final	$n_0 - 2\xi$	2ξ	ξ	$n_0 + \xi$

$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^2} = \frac{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{O}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{P}{P^\circ} = \frac{n_{\text{H}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot,gaz}}} \frac{P}{P^\circ} = \frac{4\xi^3}{(n_0 - 2\xi)^2 (n_0 + \xi)}$$

Or $\alpha = 2\xi/n_0$ donc

$$K = \frac{4\left(\frac{\xi}{n_0}\right)^3}{\left(1 - 2\frac{\xi}{n_0}\right)^2 \left(1 + \frac{\xi}{n_0}\right)} = \frac{4\left(\frac{\alpha}{2}\right)^3}{(1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}$$

Cette équation peut être résolue de manière approchée par votre calculatrice (méthode vue en classe), mais aussi à l'aide d'un programme simple rédigé en python. Nous allons utiliser la fonction `fsolve` de la bibliothèque de calcul scientifique `scipy`. Elle permet de résoudre numériquement une équation du type $f(x) = 0$. Il faut donc mettre l'expression précédente sous cette forme

$$f(\alpha) = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} - K = 0$$

Pour résoudre cette équation, il faut partir d'une valeur assez proche de la solution. L'eau étant très stable à cette température, on sait que $\alpha \ll 1$. On partira donc de la valeur 0,01.

```
# Importation de la fonction fsolve dans la bibliothèque scipy.optimize
# Elle permet de résoudre numériquement une équation du type f(x)=0
from scipy.optimize import fsolve

K=3.12e-59 # Constante d'équilibre de la réaction

# Définition de la fonction f dont on cherche une racine
def f(x):
    return (x**3)/((2+x)*(1-x)**2) - K

alpha=fsolve(f,0.01) # Calcul numérique de la solution de f(alpha)=0 autour de 0.01

print('alpha=',alpha) # Affichage du résultat précédé du texte "alpha="
```

La résolution numérique donne $\alpha = 3,97 \times 10^{-20} \ll 1$. Cela confirme bien que l'eau est très peu dissociée.

- pour $\alpha = 0,30$, on a $K = 2,4 \times 10^{-2}$. 30% de l'eau est dissociée, l'eau n'est plus stable dans ces conditions.

10 Ions mercure

Correction :

Après mélange (dilution) les nouvelles concentrations initiales sont :

$$[Hg_{(aq)}^{2+}] = c'_2 = 0,4 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ et } [Hg_{2(aq)}^{2+}] = c'_1 = 0,8 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

En notant x l'avancement volumique, il est possible d'écrire le tableau d'avancement suivant (en mmol.L^{-1}). L'activité du mercure liquide vaut 1 (seul dans sa phase).

	$Hg_{(aq)}^{2+}$	+	$Hg_{(l)}$	\rightleftharpoons	$Hg_{2(aq)}^{2+}$
E.I.	c'_2		<i>excès</i>		c'_1
	$c'_2 - x$		<i>excès</i>		$c'_1 + x$
E.F.	0,013		<i>excès</i>		1,187

En effet à l'équilibre, $K^o = \frac{c'_1 + x}{c'_2 - x}$ soit $x = \frac{K^o c'_2 - c'_1}{K^o + 1} = 0,387 \text{ mmol.L}^{-1}$.