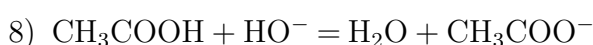
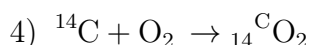
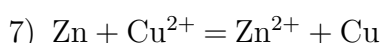
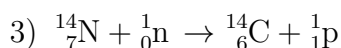
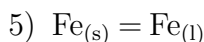
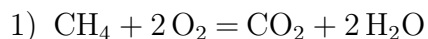


# TD : Transformation et équilibre chimique

## I Transformations

Identifier la nature des transformations suivantes :



## II Transformations totales

Compléter les tableaux suivants. Les gaz seront supposés parfaits. Dans la ligne  $t$ , 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  $T = 25^\circ\text{C}$  dans un volume  $V = 10,0 \text{ L}$  :

Équation	$2 \text{NO}_{(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2 \text{NO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)	$P_{\text{tot}}$ (bar)
$t = 0$ (mol)	1,00		2,00		0,00		
$t$ (mol)							
État final (mol) $\xi_f = \dots\dots\dots$							

- 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  $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$  en fraction molaire.

Équation	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	+	$3 \text{O}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$n_{\text{N}_2}$ (mol)	$n_{\text{tot,gaz}}$ (mol)
$t = 0$ (mol)	2,00						
$t$ (mol)							
État final (mol) $\xi_f = \dots\dots\dots$							

## III 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



$$K(795^\circ\text{C}) = 0,50$$

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

- 1) a – Exprimer la constante d'équilibre  $K$  en fonction de la pression partielle à l'équilibre  $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$ .
- b – En déduire la valeur numérique de  $p_{\text{O}_2,\text{eq}}$ .
- c – Calculer le nombre de moles de dioxygène qui permet d'atteindre cette pression dans l'enceinte.

2) Cas 1 :

Équation	$2\text{ BaO}_{2(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{ BaO}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}\text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,20		0		0	0
En cours (mol)						
État final (mol)						

- a – Calculer le quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$  et en déduire le sens d'évolution du système.
- b – Remplir le tableau d'avancement et remplir la ligne  $t$  dans le tableau en fonction de  $\xi(t)$ .
- c – Déterminer  $\xi_f$  en précisant si l'équilibre est atteint ou pas. On rappelle que l'équilibre correspond à la coexistence de toutes les espèces.
- d – Remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.

3) Mêmes questions dans le cas 2 :

Équation	$2\text{ BaO}_{2(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{ BaO}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}\text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,10		0		0	0
En cours (mol)						
État final (mol)						

4) Mêmes questions dans le cas 3 :

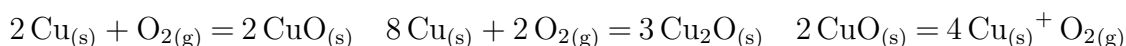
Équation	$2\text{ BaO}_{2(\text{s})}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{ BaO}_{(\text{s})}$	+	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot,gaz}}\text{ (mol)}$
État initial (mol)	0,10		0,050		0,10	0,01
En cours (mol)						
État final (mol)						

## IV Combinaisons de réactions et constantes d'équilibre

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



Exprimer les constantes d'équilibre des trois réactions ci-dessous en fonction de  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$  :



## V Équilibre avec des solides

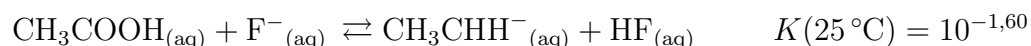
La chaux vive, solide blanc de formule  $\text{CaO}_{(s)}$ , est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire dans un four à  $T = 1100 \text{ K}$ . On modélise cette transformation par la réaction d'équation :



- 1) Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  préalablement vide, on introduit  $10 \text{ mmol}$  de calcaire à température constante  $T = 1100 \text{ K}$ . 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) Quelle quantité maximale de calcaire peut-on transformer en chaux dans ces conditions ?

## VI Équilibre en solution aqueuse

Considérons un système de volume  $20 \text{ mL}$  évoluant selon la réaction d'équation bilan :

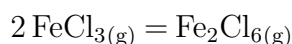


Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes :

- 1)  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^{-}]_0 = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_0 = [\text{HF}]_0 = 0$
- 2)  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{F}^{-}]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_0 = [\text{HF}]_0 = 0 = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

## VII Équilibre en phase gazeuse

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$ , de constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  à une température  $T$  donnée et d'équation-bilan

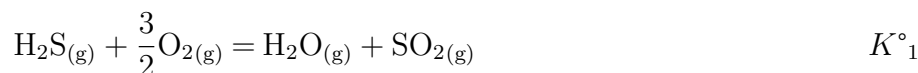


La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{\text{tot}} = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$ . À la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 20,8$ . Le système est maintenu à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ . Initialement le système contient  $n_0$  moles de  $\text{FeCl}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Soit  $n_{\text{tot}}$  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  $p^\circ$ .
- 2) Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $p_{\text{tot}}$  et de  $p^\circ$ . Calculer la valeur initial  $Q_{r,0}$  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 ?
- 4) On considère désormais une enceinte indéformable, de température constante  $T_1 = 750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de  $\text{FeCl}_3$  gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenu constante et égale à  $p = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$ . On désigne par  $\xi$  l'avancement de la réaction. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $\xi/n$ .

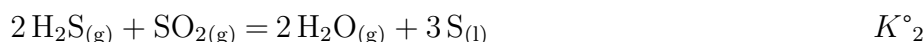
## VIII Transformations de gaz

- 1) On considère l'équilibre suivant :



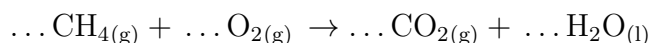
Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ_1$ . En supposant les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer  $K^\circ_1$  en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$ .

- 2) On considère l'équilibre suivant :



Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ_2$ . On introduit les réactifs avec des quantités quelconques. Faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer  $K^\circ_2$  en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$ .

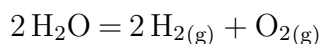
- 3) On fait brûler du méthane dans de l'oxygène :



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.

## IX Coefficient de dissociation

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



- 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  $K(400 \text{ K}) = 3,12 \times 10^{-59}$ . Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.
- 3) On supposant que l'on introduit de l'eau pure, calculer le coefficient de dissociation de l'eau.  
*Rappel* : le coefficient de dissociation  $\alpha$  est égal au rapport de la quantité ayant été dissociée sur la quantité initiale.
- 4) A 3000 K, toujours sous une pression de 1 bar, le coefficient de dissociation vaut  $\alpha = 0,30$ . Calculer  $K(3000 \text{ K})$ . Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

## X Ions mercure

Les ions mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  peuvent réagir avec le métal liquide (insoluble dans l'eau) mercure Hg pour donner les ions mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  selon l'équilibre chimique ci-dessous :



- 1) 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 chlorure de mercure (I) à  $c_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de mercure (II) à  $c_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ?
- 2) Déterminer la composition finale de la solution.