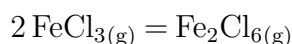


# Correction du TD d'entraînement

## ★ I 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  $p^\circ$ .

### Réponse

On peut dresser le tableau d'avancement initial dans cette situation :

Équation		$2\text{FeCl}_{3(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$		$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0$	$n_0$	$2n_0$

Par la loi d'action des masses et les activités de constituants gazeux :

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



- 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.

### Réponse

Pour passer des pressions partielles aux quantités de matière, on utilise la loi de DALTON :

#### Rappel TM2.1 : loi de DALTON

Soit un mélange de gaz parfaits de pression  $P$ . Les pressions partielles  $P_i$  de chaque constituant  $X_i$  s'exprime

$$P_i = x_i P$$

avec  $x_i$  la fraction molaire du constituant :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

On écrit donc

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}} \quad p_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$$

Pour simplifier l'écriture, on peut séparer les termes de pression totale des termes de matière en comptant combien vont arriver « en haut » et combien « en bas » : 1 en haut contre 2 en bas, on se

retrouvera avec  $p_{\text{tot}}$  au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de  $p^\circ$  qui reste au numérateur. Comme  $n_{\text{tot}}$  apparaît le même nombre de fois que  $p_{\text{tot}}$  mais avec une puissance -1, on sait aussi qu'il doit se retrouver au numérateur, là aussi logiquement pour avoir l'homogénéité vis-à-vis de la quantité de matière. Ainsi,

$$Q_r = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}/n_{\text{tot}} \times p_{\text{tot}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2/n_{\text{tot}}^2 \times p_{\text{tot}}} p^\circ = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} n_{\text{tot}}}{n_{\text{FeCl}_3}^2} \frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}$$

Avec  $p_{\text{tot}} = 2p^\circ$  et  $n_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = n_0 = n_{\text{FeCl}_3}$ , on a  $n_{\text{tot}} = 2n_0$  (cf. tableau d'avancement), d'où

$$Q_{r,0} = \frac{n_0 \times 2n_0}{n_0^2} \frac{1}{2} \Leftrightarrow Q_{r,0} = 1$$



- 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 ?

**Réponse**

Le système serait à l'équilibre si  $Q_{r,0} = K^\circ$  ; or, ici  $Q_{r,0} \neq K^\circ$ , donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus,  $Q_{r,0} < K^\circ$  donc le système évoluera dans le sens direct.



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 maintenue constante et égale à  $p = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$ . On désigne par  $\xi$  l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $z = \xi/n$ .

**Réponse**

On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

Équation		$2\text{FeCl}_{3(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$		$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n$	0	$n$
Final	$\xi = \xi_f$	$n - 2\xi$	$\xi$	$n - \xi$

On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon  $\xi$  pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par  $K^\circ$  :

$$K^\circ = \frac{\xi(n - \xi)}{(n - 2\xi)^2} \underbrace{\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}}_{=\frac{1}{2}} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{\cancel{n}^2 \xi/n(1 - \xi/n)}{\underbrace{n^2}_{=1} (1 - 2\xi/n)^2} \frac{1}{2}$$

Pour simplifier les calculs, posons  $z = \frac{\xi}{n}$ . L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{1}{2} \frac{z(1 - z)}{(1 - 2z)^2} \\ &\Leftrightarrow 2K^\circ(1 - 2z)^2 = z(1 - z) \\ &\Leftrightarrow 2K^\circ(1 - 4z + 4z^2) = z - z^2 \\ &\Leftrightarrow \boxed{z^2(8K^\circ + 1) - z(8K^\circ + 1) + 2K^\circ = 0} \end{aligned}$$

On trouve un polynôme du second degré. Soit  $\Delta$  son discriminant :

$$\begin{aligned}\Delta &= (8K^\circ + 1)^{2+} - 4(8K^\circ + 1) \times 2K^\circ \\ \Leftrightarrow \Delta &= (8K^\circ + 1)(8K^\circ + 1 - 8K^\circ) \\ \Leftrightarrow \Delta &= 8K^\circ + 1 \quad \text{avec} \quad \{K^\circ = 20,8\} \\ \text{A.N. : } \Delta &= 167,4\end{aligned}$$

Les racines sont  $\begin{cases} z_1 = 0,54 \\ z_2 = 0,46 \end{cases}$ .

Étant donné qu'on part de  $\xi = 0$  et que  $\xi$  augmente, la valeur que prendrait  $z_{\text{eq}}$  serait  $z_{\text{eq}} = 0,46$ . On doit cependant vérifier que cette valeur est bien possible, en déterminant  $z_{\text{max}}$  : pour cela, on résout  $n - 2\xi = 0$ , ce qui donne  $z_{\text{max}} = 0,5$ . On a bien  $z_{\text{eq}} < z_{\text{max}}$ , donc **l'équilibre est atteint** et on a  $\xi/n = 0,46$ .



## ★☆☆ II 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.

### Réponse

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 :

$$Q_{r,0} = \frac{p_{\text{CO}_2,0}}{p^\circ} = 0 < K^\circ$$

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.

### Réponse

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

$$\begin{aligned}p_{\text{CO}_2,\text{eq}} &= K^\circ p^\circ \\ \Leftrightarrow n_{\text{O}_2,\text{eq}} &= \frac{p_{\text{O}_2,\text{eq}} V}{RT} = \frac{K^\circ p^\circ V}{RT}\end{aligned}$$

Or, un tableau d'avancement donne que  $n_{\text{O}_2,\text{eq}} = \xi_{\text{eq}}$  ; on trouve donc

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{K^\circ p^\circ V}{RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K^\circ = 0,358 \\ V = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 1100 \text{ K} \\ p^\circ = 1 \text{ bar} \\ R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{cases}$$

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

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

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

$$\underline{\xi_f = \xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}}$$

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

Équation		$\text{CaCO}_{3(s)}$	$=$	$\text{CaO}_{(s)}$	$+$	$\text{CO}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial (mmol)	$\xi = 0$	10		0		0	0
Interm. (mmol)	$\xi$	$10 - \xi$		$\xi$		$\xi$	$\xi$
Final (mmol)	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	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 ?

### Réponse

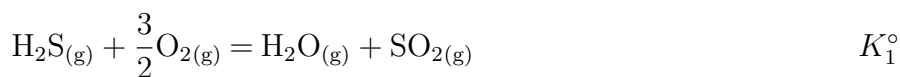
En ne partant que de calcaire, dès que  $\xi_f$  atteint  $\xi_{\text{eq}}$  la réaction s'arrêtera puisqu'on aura atteint l'équilibre. Mettre plus de calcaire ne formera pas plus de chaux, l'excédent de réactif initial ne réagira simplement pas. Ainsi, **la quantité de matière de calcaire maximale qui puisse être transformée est de  $\xi_{\text{max}} = 39 \text{ mmol}$** .

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut diminuer la quantité de  $\text{CO}_{2(g)}$  : on diminue alors  $Q_r$  qui peut repasser en-dessous de  $K^\circ$ . Il suffit pour ça de **travailler en volume ouvert ou d'aspirer le  $\text{CO}_{2(g)}$** .



## III Transformations de gaz

- 1) On considère l'équilibre suivant :



Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1^\circ$ . En supposant les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer  $K_1^\circ$  en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$ .

### Réponse

Par la loi d'action des masses, on a

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2\text{S}}} \underbrace{\frac{p^{\circ 5/2}}{p^{\circ 2}}}_{=p^{\circ 1/2}} \Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{SO}_2} n_{\text{tot, gaz}}^{1/2}}{n_{\text{H}_2\text{S}} n_{\text{O}_2}^{3/2}} \left( \frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}$$

Soit  $n_0$  la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{S}$  introduite initialement : pour que  $\text{O}_2$  soit introduit dans les proportions stœchiométriques, on relie sa quantité initiale à celle de  $\text{H}_2\text{S}$  *via* les coefficients stœchiométriques tel que  $n_{\text{O}_2,0} = \frac{3}{2} n_{\text{H}_2\text{S},0} = \frac{3}{2} n_0$ . D'où le tableau d'avancement :

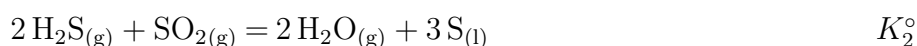
Équation		$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+	$\frac{3}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$	=	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0$		$\frac{3}{2}n_0$		0		0	$\frac{5}{2}n_0$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$	$\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de  $K_1^\circ$  par les expressions avec  $\xi_{\text{eq}}$  :

$$K_1^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}^2 (\frac{5}{2}n_0 - \frac{1}{2}\xi_{\text{eq}})^{1/2}}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(\frac{3}{2}n_0 - \frac{3}{2}\xi_{\text{eq}})^{3/2}} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{1/2}$$



2) On considère l'équilibre suivant :



Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_2^\circ$ . On introduit les réactifs avec des quantités quelconques. Faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer  $K_2^\circ$  en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$ .

### Réponse

Par la loi d'action des masses, on a

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}{p_{\text{SO}_2} p_{\text{H}_2\text{S}}^2} \Leftrightarrow K_2^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot, gaz}} p^\circ}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{H}_2\text{S}}^2 p}$$

Soit  $n_1$  la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{S}$  introduite initialement, et  $n_2$  la quantité de matière initiale en  $\text{SO}_2$  :

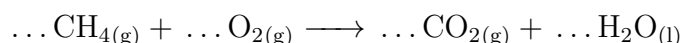
Équation		$2\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	=	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+	$3\text{S}_{(\text{l})}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_1$		$n_2$		0		0	$n_1 + n_2$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_1 - 2\xi_{\text{eq}}$		$n_2 - \xi_{\text{eq}}$		$0 + 2\xi_{\text{eq}}$		$0 + 3\xi_{\text{eq}}$	$n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}$

On peut donc remplacer les quantités de matière de l'expression de  $K_2^\circ$  par les expressions avec  $\xi_{\text{eq}}$  :

$$K_2^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 (n_1 + n_2 - \xi_{\text{eq}}) p^\circ}{(n_1 - 2\xi_{\text{eq}})^2 (n_2 - \xi_{\text{eq}}) p}$$



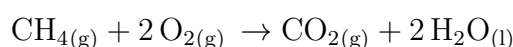
3) On fait brûler du méthane dans de l'oxygène :



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.

### Réponse

L'équation bilan équilibrée est :



Soit  $n_0$  la quantité initiale en dioxygène. Si la moitié seulement est consommée, alors que la réaction est totale, c'est que le méthane est limitant. On trouve la quantité de  $\text{CH}_4$  à introduire initialement en dressant le tableau d'avancement pour que  $n_{\text{H}_2\text{O},f} = \frac{1}{2}n_0$ , c'est-à-dire  $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$  : on obtient

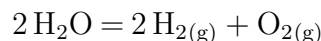
$$\xi_{\text{max}} = \frac{1}{4}n_0 \quad \text{or} \quad n_{\text{CH}_4,0} - \xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{donc} \quad n_{\text{CH}_4,0} = \frac{1}{4}n_0$$

Équation		$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2\text{O}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$\frac{1}{4}n_0$		$n_0$		0		0	$\frac{5}{4}n_0$
Interm.	$\xi$	$\frac{1}{4}n_0 - \xi$		$n_0 - 2\xi$		$\xi$		$2\xi$	$\frac{5}{4}n_0 - 2\xi$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0		$\frac{1}{2}n_0$		$\frac{1}{4}n_0$		$\frac{1}{2}n_0$	$\frac{3}{4}n_0$



## IV 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 ?

### Réponse

Pour connaître l'état de l'eau, on détermine la température en degrés pour interpréter par des connaissances élémentaires si elle est solide (glace), liquide, ou vapeur :  $400\text{ K} = 127^\circ\text{C}$ , et la pression est de 1 bar, c'est-à-dire presque la pression habituelle. À cette température, l'eau est sous forme vapeur.



- 2) La valeur de la constante vaut  $K^\circ(400\text{ K}) = 3,12 \times 10^{-59}$ . Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

### Réponse

La constante est extrêmement petite :  $K^\circ \ll 10^{-4}$ , donc la réaction est **quasi-nulle** dans ce sens : l'eau ne se dissocie pratiquement pas de cette manière et est par conséquent très stable.



- 3) En 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.

### Réponse

Si on introduit de l'eau pure, on n'a pas les autres composants au départ. Soit  $n_0$  la quantité de matière d'eau pure introduite : on dresse le tableau d'avancement :

Équation		$2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	=	$2\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	$n_{\text{tot, gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0$		0		0	$n_0$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n_0 - 2\xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}}$	$n_0 + \xi_{\text{eq}}$

Le coefficient de dissociation correspond à la quantité d'eau transformée sur la quantité initiale, c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}$$

On va donc exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière pour introduire  $\xi_{\text{eq}}$  et faire apparaître  $\alpha$ , à l'aide de l'activité d'un gaz, de la loi de DALTON puis de la définition de la fraction molaire :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{n_{\text{H}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot, gaz}}} \frac{\overbrace{p}^{=1}}{p^\circ}$$

$$\Leftrightarrow K^\circ = \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{(n_0 - 2\xi_{\text{eq}})^2(n_0 + \xi_{\text{eq}})} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{\cancel{n_0^2}^2}{\underbrace{n_0^3}_{=1}} \frac{4\left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^3}{\left(1 - \frac{2\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)^2 \left(1 + \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0}\right)}$$

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

Une résolution numérique (Python ou calculatrice) donne

$$\alpha = 3,97 \times 10^{-20} \ll 1$$

Ceci est en accord avec le très faible avancement de la réaction.



- 4) À 3000 K, toujours sous une pression de 1 bar, le coefficient de dissociation vaut  $\alpha = 0,30$ . Calculer  $K^\circ(3000 \text{ K})$ . Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.

---

**Réponse**

---

En prenant  $\alpha = 0,30$ , cela veut dire que 30% de l'eau se dissocie, l'eau ne serait plus stable dans ces conditions. La valeur de  $K^\circ$  correspondant est  $K^\circ = 2,4 \times 10^{-2}$ , ce qui est peu favorisé dans le sens direct mais pas quasi-nulle.

