

TD 2 — Equilibres chimiques

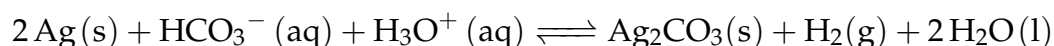
1 Entraînement — Application du cours

1.1 Calculs sur les constantes d'équilibre

On considère les équilibres suivants en solution aqueuse à 298 K :

- Réaction (1) : $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ avec $K_1^\circ = 10^{-10,2}$
- Réaction (2) : $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$ avec $K_2^\circ = 10^{-11}$
- Réaction (3) : $2 \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ avec $K_3^\circ = 10^{-27}$

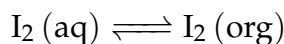
1. Exprimer les constantes d'équilibre K_1° , K_2° et K_3° en fonction des activités des constituants.
2. En déduire l'expression de la constante K_4° pour la réaction globale suivante, obtenue par combinaison des trois précédentes :



3. Calculer la valeur numérique de K_4° à 298 K.

1.2 Rendement d'une extraction

Le coefficient de partage associé à l'équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et le cyclohexane (solvant organique) :



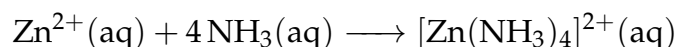
est égal à $P = 8,0$ à 25 °C. On dispose d'un volume $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse de diiode à la concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. On réalise une extraction liquide-liquide sur l'intégralité du volume de solution aqueuse, en utilisant $V_1 = 20,0$ mL de cyclohexane. Calculer la quantité de matière en diiode présent à l'équilibre dans le cyclohexane. Que vaut le rendement de cette extraction ?
2. On réalise une première extraction liquide-liquide sur l'intégralité du volume de solution aqueuse, en utilisant $V_2 = 10,0$ mL de cyclohexane. On isole la phase organique puis on procède à une deuxième extraction liquide-liquide sur l'intégralité du volume de solution aqueuse, en utilisant $V_2 = 10,0$ mL de cyclohexane. On réunit les phases organiques. Calculer la quantité de matière en diiode présent dans le cyclohexane. Que vaut le rendement de cette séquence d'extraction ? Commenter.

2 Exercices intermédiaires

2.1 Complexe tétraamminezinc(II)

Dans un litre d'une solution de chlorure de zinc (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute 1 mol d'ammoniac. Il se forme le complexe tétraamminezinc(II) selon la réaction suivante :

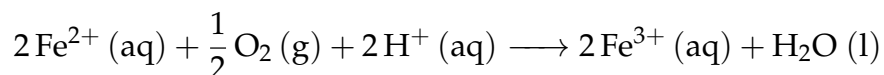


À l'équilibre, la concentration en ions zinc(II) est égale à $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Etablir le tableau d'avancement.
2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

2.2 Oxydation du fer (II)

Une solution acide d'ions Fe^{2+} à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est maintenue en contact avec l'air atmosphérique. La réaction qui se déroule est la suivante :



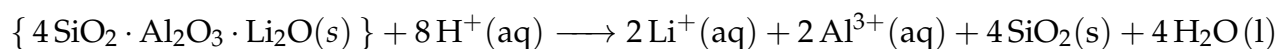
La constante de la réaction vaut $K^\circ = 10^{56}$.

Lorsque l'équilibre est atteint, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$.

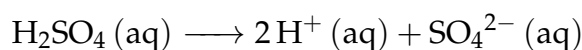
Calculer le pourcentage de Fe^{2+} qui n'a pas été oxydé.

2.3 Dissolution du spodumène (réaction totale)

Le spodumène (aluminosilicate solide contenant du lithium dont la formule est donnée ci-dessous) peut être dissous dans de l'acide sulfurique à 93 % en masse, introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction ci-dessous. Cette lixiviation (mise en solution sélective d'espèces ioniques) avec de l'eau met en solution le lithium :



On considère la réaction précédente comme totale et on considère pour simplifier qu'un équivalent d'acide sulfurique libère quantitativement deux H^+ en solution aqueuse selon la réaction :



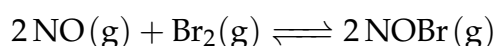
Quel est le volume minimal d'acide sulfurique à 93 % en masse nécessaire pour dissoudre 1 mole de spodumène ?

Données :

- Masse molaire de H_2SO_4 : $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Densité de la solution à 93 % en masse : $d = 2$
- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

2.4 Equilibre en phase gazeuse

On considère la réaction en phase gazeuse du dibrome avec le monoxyde d'azote :



On introduit du monoxyde d'azote gazeux initialement à la température $T_1 = 300 \text{ K}$ dans un récipient de volume constant $V = 2.000 \text{ L}$ initialement vide jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne $P_1 = 6000 \text{ Pa}$.

On ajoute ensuite dans le récipient une masse $m = 300 \text{ mg}$ de dibrome (masse molaire $M = 159.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

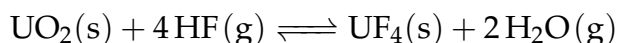
Le mélange est porté à la température $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8220 \text{ Pa}$.

Les gaz sont supposés parfaits.

1. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
2. Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
3. En déduire l'avancement ξ_{eq} de la réaction à l'équilibre.
4. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .

2.5 Fluoration du dioxyde d'uranium – Programme Python (d'après Centrale-Supélec)

On considère la réaction :



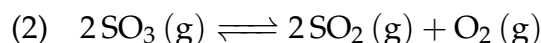
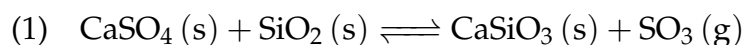
On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar . La constante d'équilibre à 700 K est égale à $K^\circ = 6,8 \cdot 10^4$. Chaque solide constitue une phase solide pure.

1. Si on part de $1,0 \text{ mol}$ de dioxyde d'uranium UO_2 et de $1,0 \text{ mol}$ de fluorure d'hydrogène HF , quelle sera la composition finale du système ?
2. Proposer un programme en langage Python qui détermine la composition à l'équilibre en comparant le quotient de réaction avec la constante d'équilibre.
3. Même question en partant de $0,10 \text{ mol}$ de dioxyde d'uranium UO_2 et de $1,0 \text{ mol}$ de fluorure d'hydrogène HF . Que remarque-t-on dans ce cas ?

3 Approfondissement — Résolution de problèmes

3.1 Équilibres simultanés 1 (CCP)

Nous étudions dans cet exercice la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $\text{CaSO}_4(\text{s})$) en présence de sable (constitué de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$) conduisant au silicate de calcium $\text{CaSiO}_3(\text{s})$. Le ciment (dit PORTLAND) est obtenu par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés suivants respectivement notés (1) et (2) :



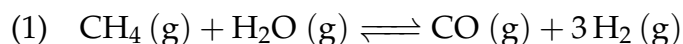
À $T = 1400 \text{ K}$ les constantes des équilibres (1) et (2) sont respectivement $K_1^\circ = 0,950$ et $K_2^\circ = 400$.

1. Nous supposons initialement que le milieu contient uniquement $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})$. Exprimer les constantes d'équilibre K_1° et K_2° en fonction des seules pressions partielles p_{SO_3} , p_{SO_2} et p_{O_2} à l'équilibre et de la pression standard p° .
2. En déduire alors les valeurs des pressions p_{SO_3} , p_{O_2} et p_{SO_2} à l'équilibre à 1400 K . Dans un récipient de volume fixé $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vide on introduit $1,00 \text{ mol}$ de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et $1,00 \text{ mol}$ de $\text{SiO}_2(\text{s})$ à la température $T = 1400 \text{ K}$ maintenue constante. On constate que les deux solides $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})$ sont présents à l'équilibre.
3. Calculer à l'équilibre les avancements respectifs ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2). En déduire les quantités de matière de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et de $\text{SiO}_2(\text{s})$ présentes à l'équilibre.

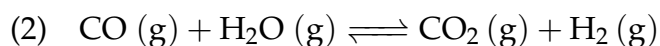
Donnée : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2 Équilibres simultanés 2 (CCP)

Le vaporeformage du méthane issu du gaz naturel est réalisé à $T_1 = 1100 \text{ K}$ sous une pression égale à 5 bar en faisant réagir le méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. L'équation-bilan de la réaction équilibrée mise en jeu s'écrit :



Le monoxyde de carbone formé et l'eau présente dans le réacteur réagissent pour donner du dioxyde de carbone et du dihydrogène selon l'équation-bilan :

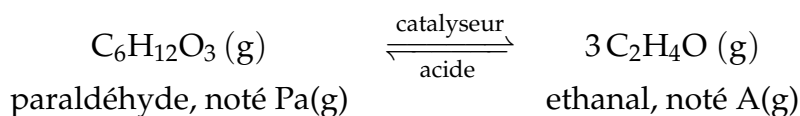


Les constantes d'équilibre à 1100 K sont respectivement données par $K_1^\circ = 315$ et $K_2^\circ = 0,990$. On introduit dans un réacteur isotherme ($T_1 = 1100 \text{ K}$) et isobare ($p = 5,00 \text{ bar}$) $1,00 \text{ mol}$ de méthane et $3,00 \text{ mol}$ de vapeur d'eau.

1. Exprimer les quantités de matière $n(\text{CH}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O})$, $n(\text{CO})$, $n(\text{H}_2)$, $n(\text{CO}_2)$ ainsi que la quantité de matière totale gazeuse n_g^{tot} à la sortie du réacteur en fonction des avances ξ_1 et ξ_2 des réactions (1) et (2).
2. Pour $\xi_1 = 0.965 \text{ mol}$ et $\xi_2 = 0.300 \text{ mol}$, calculer les quotients de réaction Q_1 et Q_2 des réactions (1) et (2). Comparer ces quotients de réaction obtenus aux constantes d'équilibre et commenter les résultats obtenus.

3.3 Dépolymérisation du paraldéhyde (d'après Ulm, 2015)

On considère l'équilibre (noté (1)) suivant :



Expérimentalement, l'équilibre est étudié de la manière suivante : le paraldéhyde est placé dans un réacteur thermostaté de volume constant égal à 50 mL. Initialement, aucune trace d'éthanal n'est détectée. Une sonde mesure la pression d'équilibre au sein du système, dont l'évolution en fonction de la température est représentée ci-dessous.

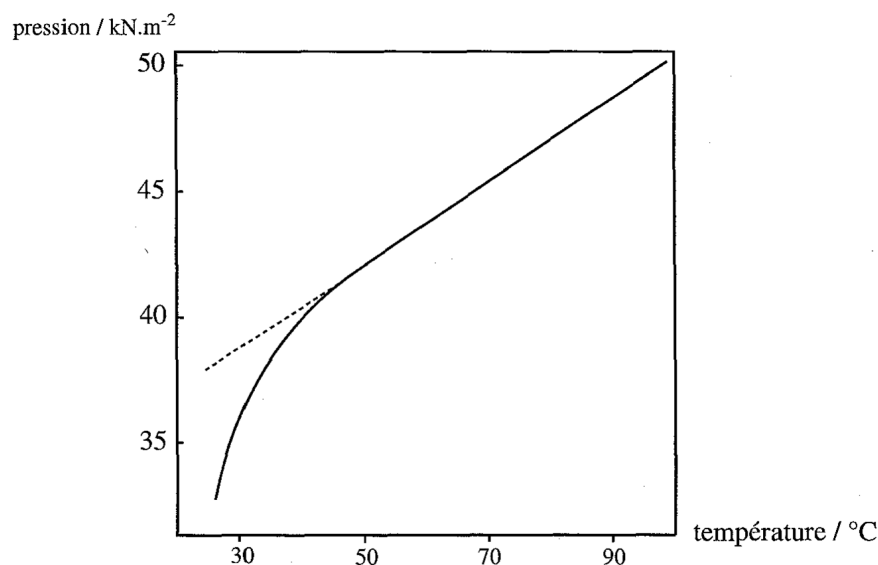


FIGURE 1 – Pression d'équilibre en fonction de la température

L'analyse montre qu'à 100 °C, le système ne contient plus que de l'éthanal, le paraldéhyde n'étant présent qu'à l'état de traces. La phase gazeuse est modélisée comme un mélange idéal de gaz parfaits.

1. Que peut-on dire de l'évolution de la pression d'équilibre à haute température? En déduire une estimation de la quantité de matière de paraldéhyde initialement contenue dans le réacteur et de celle d'éthanal finalement obtenue.

2. Que dire de l'influence de la température sur l'équilibre (1) ?

On note P_A^* la pression du système contenant uniquement de l'éthanal (la quantité de matière trouvée à la question 1) à la température T .

3. Où peut-on lire P_A^* sur la figure 1 ?
4. Montrer que la constante d'équilibre de l'équilibre (1) peut se mettre sous la forme :

$$K_1^\circ = \frac{(3P_{\text{eq}} - P_A^*)^3}{4(P_A^* - P_{\text{eq}}) \cdot (P^\circ)^2}$$

où $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est la pression standard.

5. En déduire la valeur de K_1° à 40°C . Que peut-on dire de la précision de cette méthode ?

Donnée : Constante des gaz parfaits $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.