

On se placera dans le cas de solutions diluées et on considèrera les gaz parfaits.

Exercices d'application : Oxydation du cuivre, dissociation, phase gazeuse

Culture en sciences physiques : Chaux vive, Caractère quantitatif d'une réaction \rightleftharpoons : technique de simplification des calculs d'équilibre, à essayer d'appliquer dans tous les exercices d'équilibres pour s'entraîner, réactif solide, amphotère,

Corrigés en TD : Oxydation du cuivre, chaux vive, caractère quantitatif.

Exercice 1 : Oxydation du cuivre par l'acide nitrique

On considère la réaction d'oxydation du cuivre métallique par une solution d'acide nitrique. Sa constante d'équilibre, notée K vaut, à 25 °C, $K = 1 \cdot 10^{63}$.



À l'instant initial, la solution de volume $V = 500 \text{ mL}$ contient $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate $[\text{NO}_3^-] = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et son pH est de 2,0.

Un morceau de cuivre de masse 12 g est plongé dans la solution qui est en contact avec une atmosphère où la pression partielle en monoxyde d'azote est 12 kPa.

- À quelle condition pourra-t-on considérer que la pression partielle en NO est constante ? On considère cette hypothèse réalisée.
- Déterminer l'état final du système.

Exercice 2 : Dissociation d'un complexe \rightleftharpoons

On considère la réaction de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^-$, de constante d'équilibre à 25 °C : $K^\circ = 1,0 \cdot 10^{-24}$. On prépare une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à la concentration^a $C = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

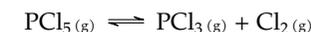
- Déterminer τ_{eq} le taux de dissociation du complexe à l'équilibre chimique. En déduire les concentrations de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Fe^{2+} et CN^- à l'équilibre.
- Comment évolue τ si on ajoute de l'eau ? si on ajoute des ions Fe^{2+} sans variation de volume ? On raisonne sur la valeur du quotient de réaction.

a. ie on introduit C mol de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par litre de solution. La concentration en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ après dissolution sera différente du fait de la dissociation du complexe en solution.

Exercice 3 : Équilibre en phase gazeuse: influence de la pression \rightleftharpoons

Les masses molaires de P et Cl valent respectivement 31,0 et 35,5 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masse molaire de l'air vaut environ 29 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans tout l'exercice, on notera n le nombre de moles initial de PCl_5 et les avancements seront donnés en fonction de n .

- Pour un gaz parfait, déterminer la relation entre la pression partielle P_i du composant i , la pression totale P et la fraction molaire du composant i , $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ où n_i est le nombre de moles du composant i et n_{tot} le nombre total de moles de gaz.
- On étudie la décomposition de PCl_5 en phase gazeuse donnant PCl_3 et Cl_2 :



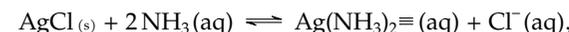
A 280 °C, sous $P = 1,00 \text{ bar}$, la densité^a du mélange à l'équilibre vaut 5,83. Calculer le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre et en déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

- Que vaut le taux d'avancement si P' vaut 3,00 bar ?

a. La densité est ici donnée par rapport à l'air. Il s'agit du rapport entre la masse d'un certain volume de ce corps et la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de pression et de température.

Exercice 4 : Équilibre en présence d'un réactif solide

On introduit 10^{-2} mol de AgCl (chlorure d'argent solide) dans un litre d'ammoniac NH_3 à une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La réaction de dissolution du solide susceptible de se produire est :



dont la constante de réaction à 298 K vaut $K^\circ(298) = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

- Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre en supposant l'équilibre chimique réalisé.
- Pourquoi le résultat précédent n'est-il pas valable ? Déterminer l'état final du mélange. Est-ce un état d'équilibre chimique ?

Exercice 5 : Fabrication de la chaux vive

On introduit, dans une enceinte dans laquelle on a fait le vide, du carbonate de calcium CaCO_3 (composant majoritaire du calcaire) et du carbone C. On observe la calcination du calcaire pour produire de la chaux vive CaO ainsi qu'une oxydation du carbone présent.



On se place à la température $T = 1100 \text{ K}$ où la constante K_1° vaut $K_1^\circ = 0,358$. On mesure à l'équilibre une pression $P = 2,25 \text{ bar}$.

1. Déterminer les pressions partielles en $\text{CO}_2(\text{g})$ puis en $\text{CO}(\text{g})$. En déduire la valeur de la constante K_2° .
2. Le volume de l'enceinte est $V = 2 \text{ m}^3$.
 - (a) Déterminer la masse maximale de CaO qu'on peut produire si on n'introduit pas de carbone.
 - (b) Quelle quantité de carbone doit-on introduire pour doubler cette quantité ?

Exercice 6 : Caractère quantitatif d'une réaction chimique

Cet exercice a pour but de souligner que le critère pour qu'une réaction soit quantitative ne dépend pas uniquement de la valeur de la constante de réaction mais également de la stoechiométrie.

Dans les deux cas présentés, tous les constituants sont des solutés, les réactifs sont introduits dans les conditions stoechiométriques et il n'y a initialement pas de produits.

Réaction du type $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ Les réactifs sont introduits, à la concentration C .

1. Établir le bilan de matière de la réaction, en utilisant le taux d'avancement τ de la réaction. En déduire le taux d'avancement τ_{eq} à l'équilibre en fonction de la constante de réaction K° à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$.
2. Dresser le tableau des valeurs de τ_{eq} pour $K^\circ = 10^{-6}, 10^{-4}, 10^{-2}, 1, 10^2, 10^3, 10^6$. En déduire un critère pour que cette réaction soit quantitative.

Réaction du type $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ 1. Établir le bilan de matière de la réaction, en utilisant le taux d'avancement τ de la réaction. En déduire la relation entre τ_{eq} et $K^{\circ'}$, constante de cette réaction à 25°C .

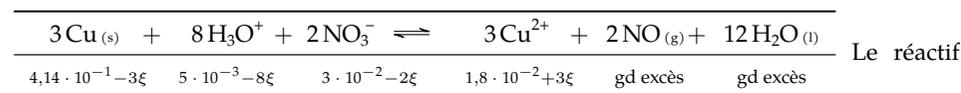
2. Dresser le tableau des valeurs de τ_{eq} pour $K' = \frac{K^{\circ'}}{C} = 10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-1}, 10^1, 10^3$, on résoudra explicitement l'équation du second degré intervenant.
3. En déduire le nouveau critère pour que cette réaction soit quantitative. Quel est le paramètre sans dimension qui intervient ici ? Comparer au cas de la question 2 du cas $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$.
4. On cherche à résoudre approximativement l'équation de la question 1 dans certains domaines de valeurs de K' .
 - (a) On considère des équations de la forme $A = \frac{\tau^n}{(1-\tau)^p}$ (avec A grandeur sans dimensions). Justifier que si $0 \leq \tau \leq 1$ on peut raisonnablement simplifier cette équation en $A = \tau^n$ (resp. $A = \frac{1}{(1-\tau)^p}$) pour $A \ll 1$ (resp. $A \gg 1$).
 - (b) Retrouver de manière approchée les résultats numériques précédents à l'aide d'approximations de ce type. Commenter la précision de l'approximation.

Correction de l'exercice 1

- Si la quantité de $\text{NO}_{(g)}$ produite par la consommation de la totalité du cuivre est négligeable devant la quantité de $\text{NO}_{(g)}$ initialement présente dans le lieu où est réalisé l'expérience, on pourra la considérer constante, tout comme la pression partielle en $\text{NO}_{(g)}$.
- Les quantités initiales de chacune des espèces sont donc : $n_{\text{Cu},0} = m_{\text{Cu}}/M(\text{Cu}) = 1,89 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$; $n_{\text{H}_3\text{O}^+,0} = 10^{-\text{pH}V} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n_{\text{NO}_3^-,0} = [\text{NO}_3^-]V = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $n_{\text{Cu}^{2+},0} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut alors calculer le quotient de réaction initiale :

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 P_{\text{NO}}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^8 [\text{NO}_3^-]^2} = \frac{(3,6 \cdot 10^{-2})^3 \times (12 \cdot 10^{-2})^2}{(1 \cdot 10^{-2})^8 \times (6 \cdot 10^{-2})^3} = 1,9 \cdot 10^{12}.$$

Cette valeur est inférieure à celle de la constante, la réaction va donc évoluer dans le sens direct. Au vu de la grande valeur de la constante, on peut supposer que la réaction sera totale. On le vérifie en déterminant l'état final. La concentration n'est pas un paramètre pertinent pour un réactif solide, on établit donc un tableau d'avancement en nombre de moles.

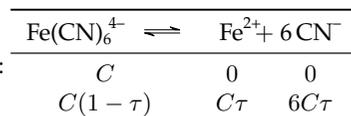


limitant est ici H_3O^+ . L'avancement maximal est $5 \cdot 10^{-3}/8 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. En faisant l'approximation $\xi = \xi_{\text{max}}$ on calcule alors les quantités : $n_{\text{Cu}} = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $[\text{NO}_3^-] = 2,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour ces valeurs, l'équation $Q = K$ permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qui est bien négligeable devant la quantité initiale d'ions H_3O^+ , l'hypothèse était bien légitime.

Remarquons cependant qu'on devra également prendre en compte l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ qui va libérer des ions H_3O^+ et donc contribuer à augmenter l'avancement de la réaction de Cu avec NO_3^- . Cette variation sera cependant négligeable devant les quantités de matière de NO_3^- et Cu^{2+} .

Correction de l'exercice 2

- On établit le bilan de matière suivant :

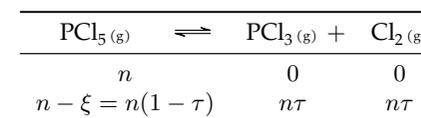


À l'équilibre, on aura donc $K = \frac{C^6 \tau \text{eq}^7 6^6}{c^6 (1-\tau \text{eq})^6}$, soit $\frac{K c^{\circ 6}}{(6C)^6} \simeq \tau \text{eq}^7$, puisque la fraction rationnelle en τeq doit être très petite devant 1, et donc $\tau \text{eq} \ll 1$. On obtient $\tau \text{eq} = 2,29 \cdot 10^{-3}$, puis $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CN}^-] = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Si on rajoute de l'eau, la concentration totale C diminue donc $\frac{K c^{\circ 6}}{(6C)^6}$ augmente : τeq devra donc augmenter.
 - Si on introduit des ions Fe (II) à une concentration C' , le quotient de réaction devient $Q(\tau) = \frac{C^6 \tau^6 (C'/C + \tau)^6}{c^6 (1-\tau)^6}$: τeq doit donc être moins élevé pour assurer $Q(\tau \text{eq}) = K$: la réaction de dissociation sera moins avancée.

Correction de l'exercice 3

- Comme vu en cours : $P_i = x_i P$.
- On effectue le bilan de matière :



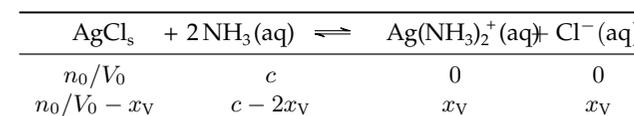
La quantité totale de gaz à l'équilibre vaut alors : $n_{\text{tot}} = n(1 - \tau + 2\tau) = n(1 + \tau)$. La densité vaut alors $d = \frac{\text{masse des } (n+n\tau) \text{ moles du mélange}}{\text{masse de } (n+n\tau) \text{ moles d'air}}$. La masse du mélange gazeux est $[M(\text{PCl}_5)n(1 - \tau) + M(\text{PCl}_3)n\tau + M(\text{Cl}_2)n\tau] = nM(\text{PCl}_5)$ (puisque la masse se conserve au cours d'une réaction chimique) et celle de $n(1 + \tau)$ moles d'air correspondant : $29n(1 + \tau)$. La densité vaut donc $d = \frac{208,5}{29(1+\tau)}$ d'où on tire $\tau \text{eq} = 0,233$. Pour déterminer la constante de réaction $K^\circ(T)$, on calcule le quotient de réaction qui lui est égal à l'équilibre. Il faut pour cela déterminer les pressions partielles en chacun des composants. On a :

$$Q = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5} P_0} = \frac{x_{\text{PCl}_3} x_{\text{Cl}_2} P}{x_{\text{PCl}_5} P_0} = \frac{\left(\frac{\tau}{1+\tau}\right)^2 P}{\frac{1-\tau}{1+\tau} P_0} = \frac{\tau^2 P}{(1-\tau^2) P_0} = K^\circ(280) = 0,0575.$$

- Avec τ' le nouveau taux d'avancement, on a toujours $K^\circ(280) = \frac{\tau'^2 P'}{(1-\tau'^2) P_0}$, soit $\tau' = 0,137$.

Correction de l'exercice 4

En supposant que les quatre espèces sont présentes, on peut établir le bilan de matière suivant :



Dans cette expression c est la concentration initiale en ions ammoniacque (1 mol.L⁻¹), $n_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ est le nombre initial de moles de chlorure d'argent et V_0 est le volume de la solution $V_0 = 1 \text{ L}$. Le quotient de réaction s'écrit alors, en notant V le volume de la solution : $Q =$

$\frac{x_V^2}{(c-2x_V)^2}$. À l'équilibre, on aura $\frac{x_V^2}{(c-2x_V)^2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$. La résolution de cette équation donne : $x_V \simeq 4,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On constate cependant que $x_V V_0 \geq n_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ ce qui est impossible : on ne peut pas consommer plus de chlorure d'argent qu'on n'en a introduit. L'équilibre chimique n'est pas atteint et la réaction s'arrête quand $x_V = x_{V\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ faute d'un des réactifs. On a finalement $n(\text{AgCl}) = 0$, $[\text{NH}_3] = 0,98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

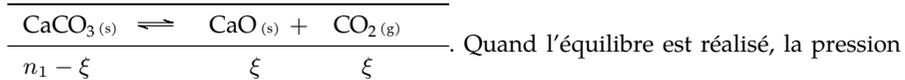
Correction de l'exercice 5

1. Si le premier équilibre est réalisé, on a : $Q_1 = P_{\text{CO}_2}/P^\circ = K_1^\circ$, soit $P_{\text{CO}_2} = P^\circ K_1^\circ = 0,358 \text{ bar} = 35,8 \text{ kPa}$.

La réalisation du deuxième équilibre donne alors : $K_2^{\circ 2} Q_2 = P_{\text{CO}}^2/(P_{\text{CO}_2} P^\circ)$.

Par ailleurs on a $P = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}$, soit $P_{\text{CO}} = 1,89 \text{ bar}$. On calcule donc : $K_2^\circ = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ} = 10,0$.

2. (a) En l'absence de C (s), seule la première réaction peut se produire.



Quand l'équilibre est réalisé, la pression $P_{\text{CO}_2} = \xi RT/V = K_2^\circ P^\circ$ est fixée ; ξ l'est donc également. On peut alors calculer la quantité de CaO formée selon $\xi = K_1^\circ P^\circ V/(RT) = 7,8 \text{ mol} = 4,4 \cdot 10^2 \text{ g}$.

(b) Le fait d'ajouter du C (s) va consommer une partie du $\text{CO}_2(g)$ par la deuxième réaction et permettre à la première de se poursuivre.

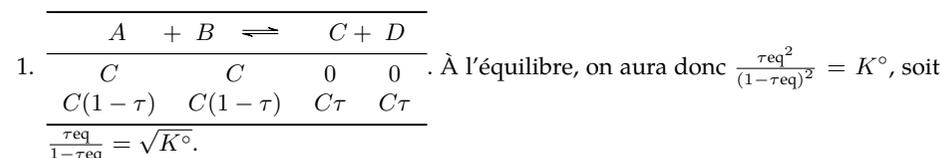
Tant que le premier équilibre est réalisé, la quantité de CO_2 reste constante. Pour chaque mole de CaCO_3 consommée, la mole de CO_2 produite sera consommée par la deuxième réaction pour former du CO tant qu'il y aura du C et que le deuxième équilibre ne sera pas réalisé, ie que la concentration en CO n'est pas suffisante.

Si on a produit deux fois plus de CaO (s), soit 15,6 mol, la première réaction a produit la même quantité de CO_2 . Pour qu'il ne reste que la moitié de CO_2 il aura fallu en consommer 7,8 mol en introduisant la même quantité de C, qui représente donc la quantité minimale de C à introduire.

On doit enfin s'assurer que le deuxième équilibre n'est pas atteint car alors les CO_2 ne seraient plus consommés et la réaction 1 ne pourrait plus produire de CaO. Pour chaque mole de C ayant réagi, le double de CO est produit. Si on a introduit la quantité minimale de CO, on aura donc formé 15,6 mol de CO, correspondant à 0,71 bar. Cette pression est bien inférieure aux 1,89 bar nécessaires à l'équilibre.

Correction de l'exercice 6

Réaction du type A + B \rightleftharpoons C + D

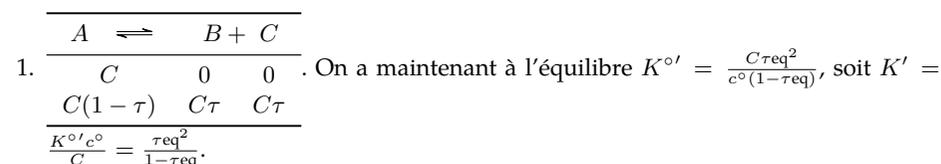


2. On obtient :

$K^\circ = 10^{-6}$	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^3	10^6
$\tau_{\text{eq}} = 9,99 \cdot 10^{-4}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-2}$	0,500	0,909	0,969	$1 - 1 \cdot 10^{-3}$

On pourra considérer la réaction totale, à 3% près par exemple, pour $K^\circ > 10^3$.

Réaction du type A \rightleftharpoons B + C



2. La solution positive de l'équation du second degré correspondante est : $\tau_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \left(-K' + \sqrt{K'(K'+4)} \right)$, on obtient alors :

$K' = 10^{-5}$	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3
$\tau_{\text{eq}} = 3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	0,916	$1 - 1 \cdot 10^{-3}$

3. Le paramètre sans dimension intervenant est maintenant K' . La réaction sera totale, à 8% près, pour $K' > 10$, ie pour $K'^{\circ'} > 10C/c^\circ$. Ici, contrairement au cas précédent, on n'a pas qu'une condition sur la valeur de la constante mais la concentration de l'espèce introduite intervient elle aussi.

4. (a) Vu en cours.

(b) $K' \ll 1$: l'équation déterminant τ_{eq} peut être approximée selon : $\tau \simeq \sqrt{K'}$.

$K' \gg 1$: on a maintenant $\tau_{\text{eq}} \simeq 1 - 1/K'$.

On obtient alors :

$K' = 10^{-5}$	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3
$\tau_{\text{eq}} \simeq 3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	—	—	0,999