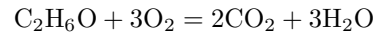


Chapitre 12

Thermochimie

Exercice 1 **Combustion de l'éthanol**

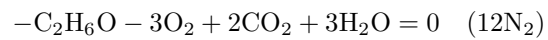
On équilibre d'abord la réaction de combustion de l'éthanol dans le dioxygène en commençant par le carbone, puis l'hydrogène et en fin l'oxygène :



Dans l'air, on a 4 moles de diazote pour 1 mole de dioxygène donc

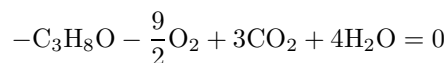


et en écriture algébrique



Exercice 2 **Combustion du propanol**

1. La réaction chimique équilibrée a pour équation algébrique



2. Voici le tableau d'avancement

(mol)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} +$	$\frac{9}{2}\text{O}_2 \rightarrow$	$3\text{CO}_2 +$	$4\text{H}_2\text{O}$
initial	10,0	10,0	0	0
date t	$10,0 - x$	$10,0 - 4,5x$	$3x$	$4x$
$x_f = \frac{10}{4,5} = 2,22 \text{ mol}$	7,78	0,00	6,67	8,89

3. Le dioxygène et le dioxyde de carbone sont les deux espèces gazeuses, donc

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_m = \left(-\frac{9}{2} + 3 \right) \times 200 = -300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut aussi écrire qu'à la date t , l'entropie du système est

$$S = (10 - x) \cdot S_m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\ell)) + (10 - 4,5x) \cdot S_m(\text{O}_2(g)) + 3x \cdot S_m(\text{CO}_2(g)) + 4x \cdot S_m(\text{H}_2\text{O}(\ell))$$

$$\text{donc } S \simeq [(10 - 4,5x) + 3x] \cdot 200$$

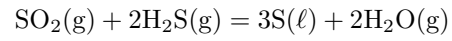
$$\text{donc } \Delta_r S = \frac{\partial S}{\partial x} = (-4,5 + 3) \cdot 200 = -300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Par application de la formule du cours :

$$\Delta S = \Delta_r S (x_f - x_0) = -300 \cdot 2,22 = -667 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 3 **Utilisation des enthalpies de formation**

1. On équilibre la réaction :



2. Par application de la formule du cours :

$$\Delta_r H^0 = 3\Delta_f H^0(\text{S}(\ell)) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{SO}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{S}(\text{g}))$$

$$\text{soit } \Delta_r H^0 = 3 \cdot 11,8 + 2 \cdot (-241,8) - (-298,8) - 2 \cdot (-20,6) = -108,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 4 Température de flamme adiabatique

1. On dresse le tableau d'avancement de la réaction.

(mol)	$2\text{SO}_2(\text{g}) +$	$\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow$	$2\text{SO}_3(\text{g})$	$(\text{N}_2(\text{g}))$
initial	1,00	0,80	0	3,20
date t	$1,00 - 2x$	$0,80 - x$	$2x$	3,20
$x_f = 0,5 \text{ mol}$	0	0,30	1,00	3,20

2. Selon la méthode présentée dans le cours, on invoque le caractère fonction d'état de l'enthalpie pour décomposer la transformation.
- Oxydation du mélange à la température $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_1 = x_f \cdot \Delta_r H^0 = 0,5 \cdot (-197,6 \cdot 10^3) = -98,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

- Échauffement isobare du mélange final

$$\{n_f(\text{SO}_3) = 1,00 \text{ mol}, n_f(\text{O}_2) = 0,30 \text{ mol}, n_f(\text{N}_2) = 3,20 \text{ mol}\}$$

de $T_0 = 298 \text{ K}$ à la température finale T_f :

$$\Delta H_2 = [n_f(\text{SO}_3) \cdot C_{p,m}^0(\text{SO}_3) + n_f(\text{O}_2) \cdot C_{p,m}^0(\text{O}_2) + n_f(\text{N}_2) \cdot C_{p,m}^0(\text{N}_2)] (T_f - T_0)$$

$$\text{soit } \Delta H_2 = [1 \times 76,6 + 0,3 \times 29,4 + 3,2 \times 29,1] (T_f - T_0) = 178,54 (T_f - T_0)$$

La réaction d'oxydation est adiabatique donc

$$\Delta H = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \text{soit} \quad -98,8 \cdot 10^3 + 178,54 (T_f - T_0) = 0$$

$$\text{donc } T_f = T_0 + \frac{98,8 \cdot 10^3}{178,54} = 851 \text{ K}$$

Exercice 5 **Combustion de l'éthyne**

Notons n la quantité de matière d'éthyne introduite et dressons le tableau d'avancement de la réaction.

	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) +$	$5/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow$	$2\text{CO}_2(\text{g}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
initial	n	$2,5n$	0	0
date t	$n - x$	$2,5n - 2,5x$	$2x$	x
$x_f = n \text{ mol}$	0	0	$2n$	n

Selon la méthode présentée dans le cours, on invoque le caractère fonction d'état de l'enthalpie pour décomposer la transformation.

- Combustion du mélange à la température $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_1 = x_f \cdot \Delta_r H^0 = n \cdot (-402 \cdot 10^3 \text{ J})$$

- Échauffement isobare du mélange final de $T_0 = 298 \text{ K}$ à $T_e = 373 \text{ K}$, eau liquide :

$$\Delta H_2 = [2n \cdot C_{p,m}^0(\text{CO}_2(\text{g})) + n \cdot C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))] (T_e - T_0)$$

- Vaporisation isobare de l'eau liquide :

$$\Delta H_3 = n \cdot L_{vm}$$

- Échauffement isobare du mélange final de $T_e = 373 \text{ K}$ à T_f , eau vapeur :

$$\Delta H_4 = [2n \cdot C_{p,m}^0(\text{CO}_2(\text{g})) + n \cdot C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] (T_f - T_e)$$

La réaction d'oxydation est adiabatique donc

$$\Delta H = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0$$

$$\text{soit} \quad -402 \cdot 10^3 + 2 \times 37,1 (T_f - T_0) + 33,6 \cdot (373 - 298) + 40,7 \cdot 10^3 + 75,5 (T_f - 373) = 0$$

$$\text{donc} \quad T_f = 2\,732 \text{ K}$$

Exercice 6 **Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre**

Écrivons la réaction chimique et dressons le tableau d'avancement en faisant apparaître le nombre de moles gazeuses dans le système.

mol	$\text{N}_2(\text{g}) +$	$3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$	$2\text{NH}_3(\text{g})$	(gaz)
initial	1	3	0	4
date t	$1 - x$	$3 - 3x$	$2x$	$4 - 2x$
x_f	$1 - x_f$	$3 - 3x_f$	$2x_f$	$4 - 2x_f$

Dans l'état d'équilibre, la loi des gaz parfaits s'écrit

$$PV = (4 - 2x_f)RT$$

Il y a 15,3% d'ammoniac en volume, c'est donc aussi le pourcentage molaire :

$$0,153 = \frac{2x_f}{4 - 2x_f} \quad \text{donc} \quad x_f = 0,2654 \text{ mol}$$

On en déduit que

$$V = \frac{(4 - 2x_f)RT}{P} = 0,1365 \text{ m}^3$$

La constante d'équilibre est, par définition :

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^0}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)^3} = \frac{\left(\frac{2x_f}{4-2x_f}\right)^2}{\left(\frac{1-x_f}{4-2x_f}\right) \left(\frac{3-3x_f}{4-2x_f}\right)^3} = 0,4312$$

Exercice 7 **Démonstration de la loi de Van't Hoff**

1. Par définition des dérivées partielles :

$$\frac{\partial G^0}{\partial T} = -S^0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial G^0}{\partial \xi} = \Delta_r G^0$$

2. Le théorème de Schwartz s'écrit : $\frac{\partial^2 G^0}{\partial \xi \partial T} = \frac{\partial^2 G^0}{\partial T \partial \xi}$, donc

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial G^0}{\partial T} \right)}{\partial \xi} = \frac{\partial \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)}{\partial T} \quad \text{soit} \quad \frac{\partial (-S^0)}{\partial \xi} = \frac{\partial (\Delta_r G^0)}{\partial T}$$

Or par définition, $\Delta_r S^0 = \frac{\partial S^0}{\partial \xi}$ d'où le résultat

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^0) = -\Delta_r S^0(T)$$

3. Le calcul donne :

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0}{T} \right] = \frac{1}{T} \frac{d}{dT} (\Delta_r G^0) - \frac{1}{T^2} \Delta_r G^0$$

Or $\frac{d}{dT} (\Delta_r G^0) = -\Delta_r S^0$ donc

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0}{T} \right] = -\frac{1}{T^2} [\Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0] = -\frac{1}{T^2} \Delta_r [G^0 + T S^0] = -\frac{1}{T^2} \Delta_r H^0$$

4. Par définition de la constante d'équilibre, $\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$. Dérivons cette expression par rapport à T :

$$\frac{d(\ln K^0(T))}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right)}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$$

qui est bien la relation de Van't Hoff.

Exercice 8 **Utilisation de la relation de Van't Hoff**

1. La valeur de K_P^0 donne accès à $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G_1^0 = -RT_1 \ln K_P^0(T_1) = -4238,5 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = -RT_2 \ln K_P^0(T_2) = -2764,9$$

On en déduit le système

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^0 = \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0 \\ \Delta_r G_2^0 = \Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0 \end{cases} \quad \text{donc} \quad \Delta_r H^0 = 36,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. On dresse le tableau d'avancement

mol	CO(g)+	H ₂ O(g)=	H ₂ (g)+	CO ₂ (g)	(gaz)
initial	1,0	1,0	0	0	2,0
date t	$1,0 - x$	$1,0 - x$	x	x	2,0
x_f	$1,0 - x_f$	$1,0 - x_f$	x_f	x_f	2,0

Par définition de la constante d'équilibre :

$$0,67 = \frac{\left(\frac{x_f}{2}\right) \cdot \left(\frac{x_f}{2}\right)}{\left(\frac{1-x_f}{2}\right) \cdot \left(\frac{1-x_f}{2}\right)} \quad \text{soit} \quad \frac{x_f^2}{(1-x_f)^2} = 0,67$$

$$\text{donc} \quad x_f = \frac{\sqrt{0,67}}{1 + \sqrt{0,67}} = 0,45 \text{ mol}$$

On en déduit que $n_f(\text{CO}) = 0,55 \text{ mol}$, $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 0,55 \text{ mol}$, $n_f(\text{H}_2) = 0,45 \text{ mol}$ et $n_f(\text{CO}_2) = 0,45 \text{ mol}$.

3. Le nouveau tableau d'avancement est le suivant :

mol	CO(g)+	H ₂ O(g)=	H ₂ (g)+	CO ₂ (g)	(N ₂ (g))	(gaz)
initial	0,55	0,55	1,45	0,45	1	4
date t	$0,55 - x$	$0,55 - x$	$1,45 + x$	$0,45 + x$	1	4
x_f	$0,55 - x_f$	$0,55 - x_f$	$1,45 + x_f$	$0,45 + x_f$	1	4

On a ajouté un produit, la réaction va donc certainement évoluer dans le sens rétrograde. À l'équilibre :

$$0,67 = \frac{\left(\frac{1,45+x_f}{4}\right) \cdot \left(\frac{0,45+x_f}{4}\right)}{\left(\frac{0,55-x_f}{4}\right) \cdot \left(\frac{0,55-x_f}{4}\right)} \quad \text{soit} \quad \frac{(1,45+x_f)(0,45+x_f)}{(0,55-x_f)^2} = 0,67$$

Cette équation du second degré se résout sans difficulté et donne $x_f = -0,17 \text{ mol}$, valeur négative, ce qui prouve que la réaction évolue bien dans le sens rétrograde. On en déduit $n'_f(\text{CO}) = 0,72 \text{ mol}$, $n'_f(\text{H}_2\text{O}) = 0,72 \text{ mol}$, $n'_f(\text{H}_2) = 1,28 \text{ mol}$ et $n'_f(\text{CO}_2) = 0,28 \text{ mol}$.

Exercice 9 **Dismutation de l'oxyde de cuivre (I)**

1. La constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel à l'équilibre :

$$K(T) = \frac{\frac{P_{O_2}}{P^0} \cdot 1}{1} = \frac{P}{P^0}$$

car le dioxygène est le seul gaz présent dans l'enceinte. On en déduit les valeurs des constantes d'équilibres aux deux températures données, en prenant $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$:

$$K(T_1) = \frac{P_1}{P^0} = 0,0466 \quad \text{et} \quad K(T_2) = \frac{P_2}{P^0} = 0,2961$$

On en déduit les valeurs des enthalpies libres de réaction :

$$\Delta_r G_1^0 = -RT_1 \ln K(T_1) = 31\,177 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = -RT_2 \ln K(T_2) = 13\,387$$

On en déduit le système

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^0 = \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0 \\ \Delta_r G_2^0 = \Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0 \end{cases} \quad \text{donc} \quad \begin{cases} \Delta_r H^0 = 248,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = 177,9 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

2. On en déduit

$$\Delta_r G^0(T = 1273) = \Delta_r H^0 - 1273 \Delta_r S^0 = 22\,283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et} \quad K(T = 1273) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T=1273)}{R \cdot 1273}} = 0,122$$

- (a) Pour $n_{O_2} = 0,010 \text{ mol}$, en utilisant la loi des gaz parfaits, le quotient de réaction initial vaut

$$Q_r = \frac{P_{O_2}}{P^0} = \frac{nRT}{VP^0} = 0,106 < 0,122$$

La réaction évolue donc dans le sens direct. Dressons le tableau d'avancement

mol	4CuO(s) =	2Cu ₂ O(s)+	O ₂ (g)
initial	0,100	0,010	0,010
date t	$0,100 - 2x$	$0,010 + x$	$0,010 + x$
x_f	$0,100 - x_f$	$0,010 + 2x_f$	$0,010 + x_f$

À l'équilibre, $(Q_r)_{eq} = K$ donc $P_{O_2} = 0,122 P^0 = 12\,200 \text{ Pa}$. Par application de la loi des gaz parfaits :

$$0,010 + x_f = \frac{P_{O_2} V}{RT} = 0,0115 \quad \text{donc} \quad x_f = 1,5 \text{ mmol}$$

On en déduit les quantités finales : $n_f(\text{CuO}) = 94 \text{ mmol}$, $n_f(\text{Cu}_2\text{O}) = 7,0 \text{ mmol}$ et $n_f(\text{O}_2) = 11,5 \text{ mmol}$.

- (b) Pour $n_{O_2} = 0,020 \text{ mol}$, en utilisant la loi des gaz parfaits, le quotient de réaction initial vaut

$$Q_r = \frac{P_{O_2}}{P_0} = \frac{nRT}{VP_0} = 0,212 > 0,122$$

La réaction évolue donc dans le sens rétrograde. Dressons le tableau d'avancement

mol	4CuO(s) =	2Cu ₂ O(s)+	O ₂ (g)
initial	0,100	0,010	0,020
date t	$0,100 - 2x$	$0,010 + x$	$0,020 + x$
x_f	$0,100 - x_f$	$0,010 + 2x_f$	$0,020 + x_f$

À l'équilibre, $(Q_r)_{eq} = K$ donc $P_{O_2} = 0,122 P^0 = 12\,200\text{ Pa}$. Par application de la loi des gaz parfaits :

$$0,010 + x_f = \frac{P_{O_2} V}{RT} = 0,0115 \quad \text{donc} \quad x_f = -8,5\text{ mmol}$$

Cette valeur est négative, ce qui confirme l'évolution dans le sens rétrograde. Mais pour $x_f = -8,5\text{ mmol}$, le tableau d'avancement indique que la quantité restante de $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ serait négative ($0,010 + 2x_f = -0,007$), ce qui est impossible. L'équilibre ne peut pas être atteint, l'oxyde de cuivre Cu_2O est donc en défaut et disparaît complètement, donc $x_f = 5\text{ mmol}$. On en déduit les quantités finales : $n_f(\text{CuO}) = 110\text{ mmol}$, $n_f(\text{Cu}_2\text{O}) = 0\text{ mmol}$ et $n_f(\text{O}_2) = 15\text{ mmol}$.

- (c) La réaction est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$). Par application de la loi de Van t'Hoff, une augmentation de température déplace la réaction dans le sens direct.

Exercice 10 **Déplacement d'équilibre par ajout d'un composé inerte**

1. La constante d'équilibre est égale au quotient de réaction à l'équilibre :

$$K^0(47^\circ) = \frac{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right) \cdot 1}{1}$$

Dressons le tableau d'avancement

mol	$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) =$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) +$	$\text{CO}_2(\text{g}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	gaz
initial	2, 0	0	0	0	0
date t	$2, 0 - 2x$	x	x	x	$2x$
x_f	$2, 0 - 2x_f$	x_f	x_f	x_f	$2x_f$

On en déduit que

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_f}{2x_f} = \frac{1}{2}$$

La constante d'équilibre vaut donc

$$K^0(47^\circ) = \left(\frac{P}{2P^0}\right)^2 = 2,722 \cdot 10^{-4}$$

2. Par le même raisonnement, $K^0(77^\circ) = 175,6 \cdot 10^{-4}$. On en déduit les valeurs

$$\Delta_r G_1^0 = 21,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = 11,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut donc écrire le système

$$\begin{cases} \Delta_r G_1^0 = \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0 \\ \Delta_r G_2^0 = \Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0 \end{cases} \quad \text{donc} \quad \begin{cases} \Delta_r H^0 = 129,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = 335,9 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

3. On en déduit

$$\Delta_r G^0(T = 380 \text{ K}) = \Delta_r H^0 - 380 \Delta_r S^0 = 22\,283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad K^0(380) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(380)}{R \cdot 380}} = 0,592$$

d'où la pression d'équilibre :

$$K^0(380) = \left(\frac{P}{2P^0}\right)^2 \quad \text{donc} \quad P_f = 2P^0 \sqrt{0,592} = 1,538 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Par application de la loi des gaz parfaits :

$$P_f V = 2x_f R T \quad \text{donc} \quad x_f = \frac{P_f V}{2RT} = 1,22 \text{ mol}$$

Pour cette valeur, on aurait une quantité de matière négative de NaHCO_3 , ce qui est impossible. Cette espèce est donc en défaut et disparaît complètement. On en déduit que $x_f = 1,0 \text{ mol}$, donc $n_f(\text{NaHCO}_3) = 0 \text{ mol}$, $n_f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,0 \text{ mol}$, $n_f(\text{CO}_2) = 2,0 \text{ mol}$, $n_f(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol}$.

4. En notant y la quantité de matière de diazote, le nouveau tableau d'avancement est le suivant :

mol	$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) =$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) +$	$\text{CO}_2(\text{g}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	gaz
initial	2, 0	0	0	0	y
date t	$2, 0 - 2x$	x	x	x	$2x + y$
x_f	$2, 0 - 2x_f$	x_f	x_f	x_f	$2x_f + y$

L'équilibre est atteint si $Q_r = K$, soit

$$\left(\frac{x_f}{2x_f + y} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^2 = 0,592 \quad \text{avec} \quad P = \frac{(2x_f + y)RT}{V} \quad \text{donc} \quad x_f = 1,22$$

Rien ne change, donc, et le NaHCO_3 disparaît complètement si l'ajout de diazote se fait à volume constant ; en revanche, s'il se fait à pression constante, on peut atteindre l'équilibre (le NaHCO_3 ne disparaît pas complètement) si $P = 1,538 \text{ bar}$.

Exercice 11 **Déplacement d'équilibre par changement de pression**

1. La réaction de combustion du méthane dans le dioxygène a pour équation et tableau d'avancement

mol	$2\text{CH}_4(\text{g}) +$	$2\text{O}_2(\text{s}) =$	$\text{CO}_2(\text{g}) +$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	gaz
initial	n	$2n$	0	0	$3n$
date t	$n - x$	$2n - 2x$	x	$2x$	$3n$
x_f	$n - x_f$	$2n - 2x_f$	x_f	$2x_f$	$3n$

À l'équilibre :

$$\frac{\left(\frac{x_f}{3n} \cdot \frac{P}{P^0}\right) \cdot \left(\frac{x_f}{3n} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{n-x_f}{3n} \cdot \frac{P}{P^0}\right) \cdot \left(\frac{2n-2x_f}{3n} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^2} = K \quad \text{soit} \quad \frac{x_f^3}{(n-x_f)^3} = K$$

L'avancement ne dépend donc pas de la pression et l'équilibre n'évolue pas quand on change sa valeur.

2. La réaction de combustion de l'éthane dans le dioxygène a pour équation et tableau d'avancement

mol	$2\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) +$	$\frac{7}{2}\text{O}_2(\text{s}) =$	$2\text{CO}_2(\text{g}) +$	$3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	gaz
initial	n	$3,5n$	0	0	$4,5n$
date t	$n - x$	$3,5n - 3,5x$	$2x$	$3x$	$4,5n + 0,5x$
x_f	$n - x_f$	$3,5n - 3,5x_f$	$2x_f$	$3x_f$	$4,5n + 0,5x_f$

À l'équilibre :

$$\frac{\left(\frac{2x_f}{4,5n+0,5x_f} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{3x_f}{4,5n+0,5x_f} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^3}{\left(\frac{n-x_f}{4,5n+0,5x_f} \cdot \frac{P}{P^0}\right) \cdot \left(\frac{3,5n-3,5x_f}{4,5n+0,5x_f} \cdot \frac{P}{P^0}\right)^{3,5}} = K \quad \text{soit} \quad A \cdot \frac{2^2 \cdot 3^3 x_f^5}{3,5^{3,5} (n-x)^{4,5}} \cdot P^{0,5} = K$$

$$\text{soit} \quad B \frac{x_f^5}{(n-x)^{4,5}} \cdot P^{0,5} = K$$

L'avancement dépend donc de la pression. La fraction en x_f est le rapport d'une fonction croissante par une fonction décroissante de x_f , c'est donc une fonction croissante de x_f . Si P augmente :

- le terme $P^{0,5}$ augmente
- donc la fraction diminue
- donc x_f diminue

donc la réaction évolue dans le sens rétrograde.

Exercice 12 **Acide méthanoïque**

La réaction d'acidité de l'acide méthanoïque dans l'eau et le tableau d'avancement s'écrivent, en négligeant la quantité initiale d'ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ générés par l'autoprotolyse de l'eau devant celle apportée par la réaction d'acidité :

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	H_2O	$\text{HCO}_2^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
initial	5,0	solvant	0	0
date t	$5,0 - x$	solvant	x	x
x_f	$5,0 - x_f$	solvant	x_f	x_f

À l'équilibre, $Q_r = K_A$, soit

$$\frac{x_f^2}{c_0 - x_f} = K_A \quad \text{soit} \quad x_f^2 + K_A x_f - K_A c_0 = 0$$

Cette équation du second degré possède une unique racine positive :

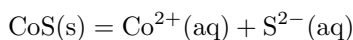
$$x_f = 8,14 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit que

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{eq} = x_f = 8,14 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{donc} \quad pH = -\log x_f = 3,1$$

Exercice 13 **Dissolution du Sulfure de Cobalt**

La réaction de dissolution du sulfure de Cobalt dans l'eau s'écrit



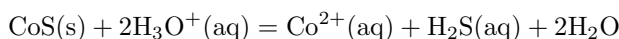
Dans l'acide chlorhydrique, en présence d'un excès d'ions H_3O^+ , les ions sulfure sont consommés par la réaction acidobasique



Le pH restant vraisemblablement acide (inférieur à 7), c'est bien la forme $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ qui sera prédominante, d'après le diagramme de prédominance :



La réaction de dissolution est donc favorisée par déplacement d'équilibre et la réaction bilan s'écrit



Calculons sa constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = [\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}] \cdot \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_s}{K_{A1}K_{A2}} = 10^{-0,4} = 0,398$$

- Notons s la solubilité, c'est-à-dire la concentration introduite en $\text{CoS}(\text{aq})$ jusqu'à apparition du premier cristal non dissout ($\varepsilon \simeq 0$). Voici le tableau d'avancement :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	CoS(s)+	$2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) =$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) +$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) +$	$2\text{H}_2\text{O}$
initial	s	0,05	0	0	solvant
date t	$s - x$	$0,05 - 2x$	x	x	solvant
$x_f = s$	ε	$0,05 - 2s$	s	s	solvant

À l'équilibre, $Q_r = K$ donc

$$\frac{s^2}{(0,05 - 2s)^2} = 0,398 \quad \text{soit} \quad \frac{s}{0,05 - 2s} = \sqrt{0,398} \quad \text{donc} \quad s = \frac{0,05\sqrt{0,398}}{1 + 2\sqrt{0,398}}$$

$$\text{soit} \quad s = 14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Le nouveau tableau d'avancement est le suivant :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	CoS(s)+	$2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) =$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) +$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) +$	$2\text{H}_2\text{O}$
initial	s'	0,05	0,05	0	solvant
date t	$s' - x$	$0,05 - 2x$	$0,05 + x$	x	solvant
$x_f = s'$	ε	$0,05 - 2s'$	$0,05 + s'$	s'	solvant

À l'équilibre, $Q_r = K$ donc

$$\frac{s'(0,05 + s')}{(0,05 - 2s')^2} = 0,398 \quad \text{soit} \quad 0,592s'^2 - 0,1296s' + 9,95 \cdot 10^{-4} = 0$$

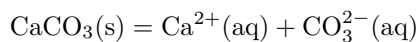
Cette équation du second degré possède deux solutions

$$s' = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad s' = 0,01444 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La seconde solution est rejetée car elle rendrait négative la concentration finale en $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, donc $s' = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 14 **Formation du tartre**

1. La réaction de dissolution du tartre est



Le quotient de réaction vaut

$$Q_r = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Dans la salive, $[\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On déduit $[\text{CO}_3^{2-}]$ de $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ grâce aux constantes d'acidité :

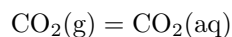
$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad \text{et} \quad K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{donc} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{A1}K_{A2}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 1,778 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,262 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit

$$Q_r = 3,786 \cdot 10^{-8} \quad \text{avec} \quad K_s = 10^{-8,4} = 3,98 \cdot 10^{-9}$$

donc $Q_r > K_s$ donc la réaction évolue dans le sens de la précipitation et il y a formation de tartre.

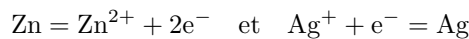
2. Chez les fumeurs, la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'haleine augmente donc P_{CO_2} augmente et l'équilibre



est donc déplacé dans le sens direct, la concentration $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ augmente ainsi que Q_r et le tartre se forme d'autant plus.

Exercice 15 Étude d'une pile

1. Les deux demi-équations sont



Par application de la formule de Nernst aux deux demi-piles :

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,78 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{\text{Ag}} = 0,80 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,755 \text{ V}$$

La force électromotrice de la pile est donc $E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Zn}} = 1,53 \text{ V}$.

2. Écrivons l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction et dressons le tableau d'avancement en quantités de matière.

mmol	Zn(s)+	2Ag ⁺ (aq)=	Zn ²⁺ (aq)+	2Ag
initial	excès	$cV = 18$	$c'V' = 75$	excès
date t	excès	$18 - 2x$	$75 + x$	excès
x_f	excès	$18 - 2x_f$	$75 + x_f$	excès

À l'équilibre, $E_{\text{Ag}} = E_{\text{Zn}}$ donc

$$-0,76 + 0,03 \log \frac{75 \cdot 10^{-3} + x_f}{V} = 0,80 + 0,06 \log \frac{18 \cdot 10^{-3} - 2x_f}{V'}$$

$$\text{soit} \quad \log \frac{(18 \cdot 10^{-3} - 2x_f)^2 V}{V'^2 (75 \cdot 10^{-3} + x_f)} = -\frac{0,80 + 0,76}{0,03} = -52$$

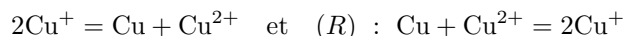
La fraction est donc presque nulle. On en déduit que $x_f \simeq 9 \text{ mmol}$ donc $n_{\text{Ag}^+} \simeq 0 \text{ mmol}$, $n_{\text{Zn}^{2+}} \simeq 83 \text{ mmol}$ et $[\text{Zn}^{2+}] = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 16 **Rétrodismutation**

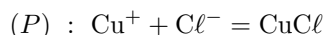
1. L'ion Cu^+ est oxydant et réducteur :



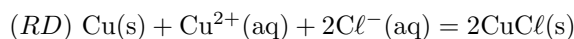
Les réactions de dismutation et de rétrodismutation s'écrivent donc respectivement



L'ion Cu^+ forme un précipité avec l'ion Cl^- selon la réaction



donc la réaction de rétrodismutation est favorisée par déplacement d'équilibre. L'équation bilan de la réaction est donc



2. Calculons d'abord la constante d'équilibre de la réaction (R). Par application de la formule de Nernst, à l'équilibre rédox :

$$0,52 + 0,06 \log[\text{Cu}^+] = 0,16 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{donc} \quad K_R = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{0,16-0,52}{0,06}} = 10^{-6}$$

De plus, à l'équilibre de la réaction de précipitation-dissolution, $K_S = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]$. On en déduit la constante d'équilibre de la réaction (RD) :

$$K_{RD} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]^2[\text{Cl}^-]^2} = \frac{K_R}{K_S^2} = 10^8$$

Remarquons que cette valeur est assez imprécise car le coefficient 0,06 est une valeur approchée. Le calcul exact donne $K_{RD} = 8,14 \cdot 10^7$.

3. La réaction peut être considérée comme totale car $K_{RD} > 10^4$. Dressons le tableau d'avancement :

mol	Cu(s)	Cu ²⁺ (aq)	2Cl ⁻ (aq)	2CuCl(s)
initial	0,10	0,10	0,30	0
date t	0,10 - x	0,10 - x	0,30 - 2 x	x
$x_f = 0,10$	ε	ε	0,10	0,10

On en déduit que $[\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit la concentration $[\text{Cu}^+]$ grâce au K_S :

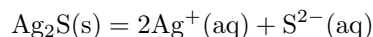
$$K_S = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{donc} \quad [\text{Cu}^+] = \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où le potentiel à l'équilibre :

$$E = E((\text{Cu}/\text{Cu})) = 0,52 + 0,06 \log[\text{Cu}^+] = 0,16 \text{ V}$$

Exercice 17 **Électrode indicatrice d'ions sulfures**

1. Le dépôt de sulfure d'argent sur l'électrode assure la présence du précipité, l'équilibre de précipitation-dissolution



est donc assuré et

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = K_{s1} \quad \text{donc} \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[\text{S}^{2-}]}}$$

Le potentiel de l'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = 0,80 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,03 \log \frac{K_{s1}}{[\text{S}^{2-}]} = 0,80 - 0,03 pK_{s1} - 0,03 \log[\text{S}^{2-}]$$

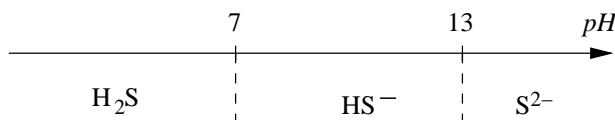
$$\text{soit} \quad E = -0,676 - 0,03 \log[\text{S}^{2-}]$$

L'électrode est donc une indicatrice d'ions sulfures car la mesure du potentiel électrique exprimé en Volt (par rapport à une électrode de référence) donne accès à la concentration en ions sulfure grâce à cette formule.

2. La réaction de dissolution du sulfure de Bismuth en excès a pour équation et tableau d'avancement :

mol · L ⁻¹		Bi ₂ S ₃ (s) =	2Bi ³⁺ (aq) +	3S ²⁻ (aq)
initial		excès	0	0
x _f		excès	2x _f	3x _f

À pH=14, le sulfure reste l'espèce acidobasique majoritaire pour le soufre, comme le prouve le diagramme de prédominance :



L'ion sulfure ne réagit pas et $[\text{S}^{2-}] = 3x_f$, donc $[\text{Bi}^{3+}] = 2x_f = \frac{2}{3}[\text{S}^{2-}]$. En utilisant le résultat de la première question, la connaissance du potentiel d'électrode permet de calculer la concentration en ions sulfure :

$$-0,23 = -0,676 - 0,03 \log[\text{S}^{2-}] \quad \text{donc}$$

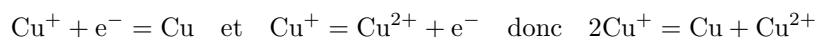
$$[\text{S}^{2-}] = 10^{\frac{-0,676+0,23}{0,03}} = 1,36 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Bi}^{3+}] = \frac{2}{3}[\text{S}^{2-}] = 0,91 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la constante de solubilité :

$$K_{S2} = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = 2,1 \cdot 10^{-75}$$

Exercice 18 **Diagramme potentiel - pH du cuivre**

1. La somme des nombres d'oxydation est égal à la charge, celui de l'oxygène est pris égal à II et celui de l'hydrogène I. On en déduit $n.o.(Cu^+) = +I$, $n.o.(Cu^{2+}) = +II$, $n.o.(Cu(s)) = 0$, $n.o.(Cu_2O(s)) = +I$ et $n.o.(Cu(OH)_2(s)) = +II$.
2. Pour $pH > 5$, de bas en haut, on identifie trois domaines qui correspondent aux trois nombres d'oxydation possibles, 0 en bas, +I au milieu et +II en haut. la zone 4 est donc celle de Cu. La zone 2 est celle de $Cu(OH)_2(s)$ et la zone 1 celle de Cu^{2+} car il y a plus d'ions hydroxyde HO^- à fort pH. La zone 3 est celle de $Cu_2O(s)$ et pas celle de Cu^+ pour la même raison.
3. L'espèce qui n'est pas stable est l'ion cuivre I Cu^+ . L'ion Cu^+ est oxydant et réducteur :



Par application de la formule de Nernst, à l'équilibre rédox :

$$0,52 + 0,06 \log[Cu^+] = 0,16 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad \text{donc} \quad K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 10^{\frac{0,52-0,16}{0,06}} = 10^6$$

Cette réaction peut donc être considérée comme totale.

4. Sur la droite horizontale de séparation entre Cu^{2+} aqueux et Cu solide, $E = 0,28$ V et on a présence simultanée d'un cristal de cuivre et de l'ion Cu^{2+} . Le cuivre est donc presque complètement en solution et $[Cu^{2+}] = C = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Par application de la formule de Nernst :

$$0,28 = E^0(Cu^{2+}/Cu(s)) + \frac{0,06}{2} \log 0,10 \quad \text{donc} \quad E^0(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,31 \text{ V}$$

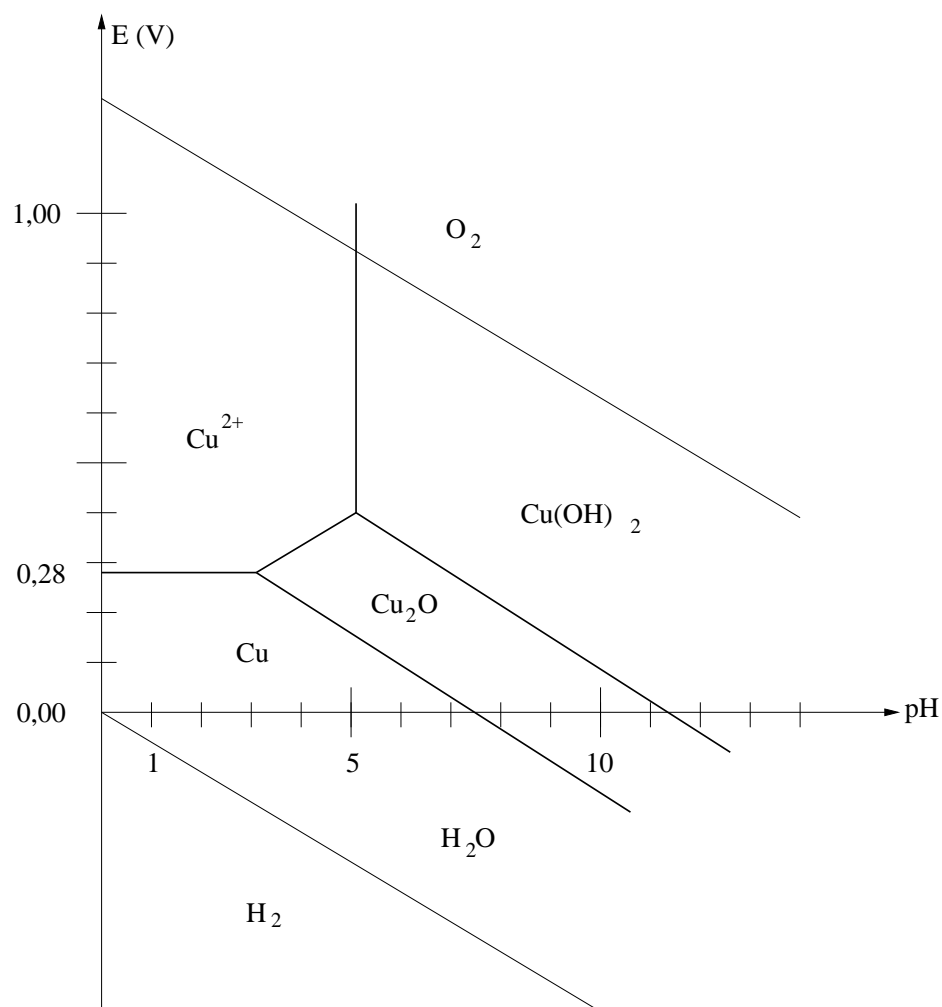
Sur la frontière verticale de séparation entre Cu^{2+} aqueux et $Cu(OH)_2$ solide, $pH = 5$ et on a présence simultanée d'un cristal de précipité et de l'ion Cu^{2+} . Le cuivre est donc presque complètement en solution et $[Cu^{2+}] = C = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. De plus

$$[H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \quad \text{donc} \quad [HO^-] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Par définition du produit de solubilité :

$$K_S(Cu(OH)_2) = [Cu^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-19}$$

5. Le cours donne les équations des deux droites de séparation : $E_1 = 1,23 - 0,06pH$ et $E_2 = -0,06pH$. Voici le diagramme complété :



L'eau peu donc coexister avec toutes les formes du cuivre. Le dioxygène, lui, a une zone de préodmminance disjoint de celles de Cu et de Cu_2O qu'il oxyde.