

CG, séance du jeudi 20 novembre 2014

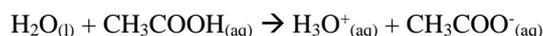
I Théorie de l'équilibre chimique

1) Introduction sur un exemple

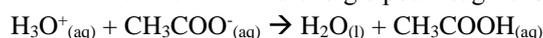
Jusqu'à présent, pour connaître l'état final (EF) lors d'une transformation chimique, vous aviez l'automatisme de trouver la valeur maximale de l'avancement avec le réactif limitant et d'en déduire toutes les quantités de matière dans l'état final, puis tout ce qui suivait (masses, concentrations, volumes de gaz etc. dans l'état final).

En réalité, cette pratique n'est justifiée que pour certaines réactions chimiques où l'état final correspond à la consommation (quasi)totale d'un des réactifs. Dans le cas général, elle est fautive et doit être substituée par une autre approche.

Prenons la réaction suivante d'une solution d'acide éthanóique : l'acide éthanóique, seul soluté présent au départ dans cet exemple, réagit avec l'eau selon la réaction suivante :

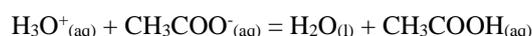


Au tout début de la réaction apparaissent ainsi $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ tandis que $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$ disparaît. La réaction de gauche à droite est donc de plus en plus lente. En parallèle a lieu, au niveau microscopique, la réaction inverse dès qu'un ion $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et un ion $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ se rencontrent avec suffisamment d'énergie pour réagir ensemble :



La vitesse de cette réaction, au départ, étant donnée les faibles concentrations de $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ est faible, mais elle augmente de plus en plus tandis que la vitesse de l'autre réaction baisse. Il arrive un moment où les deux vitesses sont strictement égales : au niveau microscopique, les deux réactions ont bien lieu en réalité mais exactement à la même vitesse ; au niveau macroscopique, globalement les quantités de matière des 4 espèces ne varient plus (le système semble « figé » ce qui n'est qu'une illusion) : on est arrivé dans l'état final, celui-ci n'évolue pas tant qu'on ne touche pas au système. On dit que l'équilibre est atteint, le système est alors à l'équilibre dans ce cas. Attention ! L'équilibre n'a aucune raison de se trouver au moment où on a consommé la moitié des réactifs de départ car l'une des réactions peut très bien se faire beaucoup plus rapidement que sa réaction inverse, à concentrations en réactifs pour chacune d'elles équivalentes.

Comme la réaction a lieu en réalité dans les deux sens, on préfère éviter d'en privilégier un. On écrit la réaction avec un signe =, qui signifie simplement (il faut prendre ce = comme en maths) que de part et d'autre de ce signe, il y a conservation des éléments chimiques et de la charge globale.



2) Quotient de réaction Q_r

On considère la réaction du cuivre $\text{Cu}(s)$ sur les ions $\text{IO}_3^-_{(aq)}$ (retrouver les couples et les deux $\frac{1}{2}$ réactions ox/red)

	5 Cu _(s) + 2 IO ₃ ⁻ _(aq) + 12 H ⁺ _(aq) =			I ₂ _(aq) + 6 H ₂ O _(l) + 5 Cu ²⁺ _(aq)		
EI	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅ (ou solvant ici)	n ₆
Einter	n ₁ - 5x	n ₂ - 2x	n ₃ - 12x	n ₄ + x	n ₅ + 6x (solvant)	n ₆ + 5x
EF réel	n ₁ - 5x _f	n ₂ - 2x _f	n ₃ - 12x _f	n ₄ + x _f	n ₅ + 6x _f (solvant)	n ₆ + 5x _f
EF si réaction totale	n ₁ - 5x _{max}	n ₂ - 2x _{max}	n ₃ - 12x _{max}	n ₄ + x _{max}	n ₅ + 6x _{max} (solvant)	n ₆ + 5x _{max}

EI définit l'EI, Einter un état intermédiaire quelconque, EF réel l'état final effectivement attend avec x_f ou x_{eq} (pour x à l'équilibre si l'état final est état d'équilibre) comme valeur de l'avancement, et EF si réaction totale, l'EF qui correspondrait à x_{max} c'est-à-dire à la disparition totale d'un des réactifs. Notez donc maintenant que x_f et x_{max} sont différents en général.

A cette équation est associé un **quotient de réaction** noté généralement Q_r et qui est égal, par définition, à

$$Q_r = \frac{a_{I_2}^1 \times a_{H_2O}^6 \times a_{Cu^{2+}}^5}{a_{Cu}^5 \times a_{IO_3^-}^2 \times a_{H^+}^{12}}$$

Où a_{I_2} est l'**activité** de $I_{2(aq)}$, a_{H_2O} est l'activité de $H_2O_{(l)}$ etc.

Noter les puissances des activités qui correspondent aux nombres stoechiométriques.

Les activités ont des expressions à connaître par cœur : pour chacune des phases en présence :

* Activité d'un solide pur = 1

* Activité d'un liquide : plusieurs cas sont à envisager

s'il s'agit d'une solution

- activité du solvant = 1

- activité d'un soluté = $[\text{Soluté}]/c_0$ où $[\text{Soluté}]$ est la concentration effective du soluté et c_0 est une concentration de référence égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ exactement

s'il s'agit d'un mélange de plusieurs liquides au sein d'une même phase, activité composé $j = n_j/n_{\text{tot phase}}$

* Activité d'un gaz k dans un mélange de gaz : $(n_k/n_{\text{tot gaz}}) * P/p_0$ où P est la pression du mélange de gaz et p_0 la pression standard.

Ainsi, dans l'exemple étudié, en notant V le volume de solution aqueuse, pour un état intermédiaire où l'avancement est noté x, :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[I_2]}{c_0}\right)^1 \times (1)^6 \times \left(\frac{[Cu^{2+}]}{c_0}\right)^5}{(1)^5 \times \left(\frac{[IO_3^-]}{c_0}\right)^2 \times \left(\frac{[H^+]}{c_0}\right)^{12}} = \frac{[I_2] \times [Cu^{2+}]^5 \times c_0^8}{[IO_3^-]^2 \times [H^+]^{12}} = \frac{\left(\frac{n_4+x}{V}\right) \times \left(\frac{n_5+5x}{V}\right)^5 \times c_0^8}{\left(\frac{n_2-2x}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_3-12x}{V}\right)^{12}} = \frac{(n_4+x) \times (n_5+5x)^5 \times c_0^8 \times V^8}{(n_2-2x)^2 \times (n_3-12x)^{12}} \quad (\text{noter que les nombres}$$

stoechiométriques interviennent chacun alors 2 fois : en puissance et devant l'avancement pour chaque terme, se réentraîner à écrire ce genre de quotient).

3) Propriétés du quotient de réaction

a) Unité

Les activités de toutes les espèces n'ont pas d'unités donc Q_r non plus.

Afin de ne pas alourdir les notations, **on n'écrira plus** le coefficient c_0 pour l'activité de chaque soluté. Mais attention !! Les valeurs des concentrations des solutés dans les calculs doivent être données obligatoirement en mol.L^{-1} pour calculer ou utiliser Q_r .

b) Q_r et écriture de la réaction

Q_r est spécifique de la façon dont on écrit la réaction. Le sens de l'équation doit donc être bien précisé. Pour la réaction écrite dans l'autre sens, on obtiendrait en effet un quotient de réaction Q_r' égal à l'inverse de Q_r .

La valeur des coefficients stoechiométriques doit être unanime. On les choisit de telle manière qu'on ne puisse pas les simplifier.

c) Q_r et état du système chimique

Q_r dépend de l'état du système par l'avancement x.

On remarque que les parenthèses au numérateur sont des fonctions positives et croissantes de x tandis qu'au dénominateur, ce sont des fonctions décroissantes de x positives. **Ainsi Q_r est une fonction croissante de x, avancement de la réaction.**

Q_r dépend également des conditions initiales du système (n_1, n_2 etc. pour l'exemple traité).

4) Système à l'équilibre chimique, système hors équilibre chimique, évolution spontanée

a) Constante de réaction

A chaque équation de réaction est associée une constante K appelée constante de réaction associée qui ne dépend que de la température. K est tabulée pour chaque réaction (livre type Handbook). K n'a pas d'unité. Pour la réaction inverse d'une réaction donnée, la constante d'équilibre est l'inverse de la constante de la réaction donnée.

b) Notion d'évolution spontanée

Un système chimique évolue spontanément d'un état n°1 vers un état n°2 (ou est le siège d'une réaction spontanée), s'il évolue de l'état n°1 à l'état n°2 sans aucune intervention extérieure (pas d'apport de matière supplémentaire, pas d'apport d'énergie). En langage parlé, on dirait qu'il évolue « tout seul ».

c) Critère d'évolution spontanée d'un système chimique, critère d'équilibre

Un système chimique dans un certain état n°1, qui n'est soumis à aucune influence extérieure, tend à évoluer spontanément vers un autre état si le quotient de réaction relatif à cet état n°1 est différent de la constante d'équilibre $Q_{r,\text{état1}} \neq K$. Le système est alors hors équilibre. Il évolue.

Il évoluera spontanément de manière à tendre vers un état d'équilibre : l'évolution spontanée est telle que la valeur de Q_r tende vers la valeur de la constante d'équilibre K.

Comme Q_r est une fonction croissante de x, et K étant fixée (à sa valeur correspondant à T)

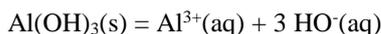
- *si $Q_r < K$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r augmente pour se rapprocher de K et donc que x augmente : l'évolution se fait de gauche à droite, les réactifs sont à gauche du signe égale et les **produits** à droite.*
- *si $Q_r > K$ alors l'évolution se fait de telle sorte que Q_r diminue pour se rapprocher de K et donc que x diminue : l'évolution se fait de droite à gauche, les réactifs sont à droite du signe égale et les **produits** à gauche.*

Si le système chimique évolue de manière jusqu'à ce que son quotient de réaction parvienne à la valeur de K, alors l'état obtenu est l'état final du système et il est l'état d'équilibre. On indice alors x qui a évolué jusqu'à une valeur finale en x_f ou x_{eq} ainsi que les concentrations, les qdm etc. : $Q_{r,f} = Q_{r,\text{eq}} = K$. Dans cet état, le système est à l'équilibre et n'évolue plus. x_f est différent de x_{max} .

Si le système chimique a évolué pour que Q_r se rapproche de K sans pour autant atteindre cette valeur (disparition totale d'un des réactifs par exemple empêchant Q_r de se rapprocher davantage de K), le système est à l'état final mais cet état final n'est pas l'état d'équilibre. On indice x par x_f mais pas par x_{eq} . Dans cet état, le système n'évolue cependant plus. $Q_{r,f} \neq K$ C'est le cas très particulier des réactions strictement totales : l'un des réactifs formant une des phases a forcément strictement disparu. x_f vaut alors x_{max} ; mais ne peut être écrit x_{eq} .

II Réaction totale ou réaction quasi-totale ? (30 minutes)

On considère de l'hydroxyde d'aluminium solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dont on place une masse m_i dans un volume d'eau et on notera V le volume total obtenu. L'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit :



Sa constante de réaction notée K vaut $K = 1,0 \cdot 10^{-32}$ à 25°C . $M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) Etablir le tableau d'avancement de la réaction avec un EI, un Einter, un EF réel et un EF si réaction totale sachant qu'il n'y a pas d'ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ à l'état initial et qu'on négligera la présence initiale d'ions $\text{HO}^-(\text{aq})$, en utilisant les notations de l'énoncé. Déterminer l'expression de l'avancement maximal x_{max} .

2) Former le quotient de réaction de cette réaction pour un avancement x en utilisant x et V .

3) On utilise une masse $m_{i1} = 2,8 \text{ g}$ d'hydroxyde d'aluminium dans un volume de 10 L de solution.

a) Quelle est la valeur initiale Q_{ri1} du quotient de réaction ? En déduire le sens d'évolution du système.

b) Déterminer la valeur de « $Q_{r\text{max}1}$ », quotient de réaction dans l'EF où la réaction serait totale. Placer Q_{ri1} , $Q_{r\text{max}1}$ et K sur un axe sans souci d'échelle. Jusqu'à quelle valeur le quotient Q_r du système va-t-il évoluer ?

c) Déterminer l'expression de $x_{\text{eq}1} = x_{f1}$ en utilisant K notamment puis calculer le taux d'avancement final de cette réaction. Cette réaction est-elle limitée ?

d) Comment le système évolue-t-il en rajoutant de l'hydroxyde d'aluminium solide ? Justifier.

4) On utilise maintenant une masse (théorique) $m_{i2} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ d'hydroxyde d'aluminium dans un volume de 10 L de solution.

a) Quelle est la valeur de Q_{ri2} ? En déduire le sens d'évolution du système.

b) Déterminer la valeur de $Q_{r\text{max}2}$. Placer Q_{ri2} , $Q_{r\text{max}2}$ et K sur un axe. Jusqu'à quelle valeur le quotient Q_r du système va-t-il (ou « peut-il ») évoluer dans ce cas ?

c) Que vaut alors la valeur de x_{f2} ? L'EF est-il état d'équilibre dans ce cas ? La réaction est-elle totale ou simplement quasi-totale ?

5) Déterminer la masse critique théorique m_{i3} à utiliser pour passer d'une dissolution complète à une dissolution incomplète en utilisant 1 L de solution (solubilité massique).

III Une petite pile fer/cuivre (20 minutes)

Couples en présence : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$

1) Ecrire l'équation (1) de la réaction symbolisant, en sens direct, la réaction qui a lieu entre l'oxydant du premier couple présenté et le réducteur du second. La constante de réaction correspondante vaut $K = 3,8 \cdot 10^{14}$ à la température de travail de 25°C .

2) On place dans un premier bécher un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution contenant des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ de concentration $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution contenant des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un volume $V_{\text{eau}} = 60 \text{ mL}$ d'eau. On place dans un deuxième bécher un volume $V_3 = 60 \text{ mL}$ de solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $c_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On relie les deux béchers par un pont salin au nitrate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$). On plonge dans le premier bécher une électrode en graphite inerte et dans le deuxième une plaque de cuivre. On relie ces deux plaques avec un circuit comportant un interrupteur, un conducteur ohmique, un ampèremètre et un voltmètre permettant de mesurer la tension entre les deux électrodes.

a) Faire un schéma de la pile ainsi réalisée avec le circuit électrique complet.

b) Calculer le quotient initial de la réaction pour son sens écrit dans la question 1). Déterminer le sens d'évolution spontanée de la pile. Cette évolution (qui est réactif, qui est produit) aurait-elle changé si on avait écrit l'équation dans l'autre sens ?

c) Compléter le schéma en indiquant le sens des électrons, la nature des électrodes de la pile, le sens conventionnel de i , la polarité de la pile ainsi que le sens des ions du pont salin. Justifier rapidement.

d) L'ampèremètre et le voltmètre affichent des valeurs négatives. Indiquer leurs bornes sur votre schéma.

e) Déterminer la concentration c_1' charnière de la solution d'ions Fe^{3+} à imposer au départ, tous les autres paramètres étant identiques par ailleurs, pour que la pile fonctionne dans l'autre sens.

f) La pile étant morte (c'est-à-dire que le système chimique n'évolue plus donc est à l'équilibre), on rajoute de l'eau dans le premier bécher. Cela va-t-il permettre qu'elle fonctionne à nouveau ? Justifier rapidement.

g) Même question en rajoutant de l'eau dans le second bécher.

IV Elaboration du tungstène (d'après CG 2008)

A) Réaction entre les ions argent et les ions chlorure en solution.

On considère la réaction entre les ions argent et les ions chlorure, d'équation :



1) On mélange à 298 K, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) et 10^{-2} mol de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans 1,00 L d'eau.

a) Calculer le quotient de réaction.

b) Le système est-il à l'équilibre ? Dans quel sens va évoluer le système ? Pourquoi ?

c) Calculer les concentrations des ions argent et chlorure à l'équilibre.

2) On mélange à 298 K, $1,00 \cdot 10^{-6}$ mol de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) et 10^{-6} mol de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans 1,00 L d'eau.

a) Calculer le quotient de réaction.

b) Le système est-il à l'équilibre ?

c) Déterminer les concentrations des ions argent et chlorure à l'état final. Avez-vous le droit d'utiliser la constante K pour ce calcul. Pourquoi ? Que se passerait-il sinon ?

B) Elaboration de la poudre de tungstène.

L'élément tungstène de symbole W est toujours combiné à l'élément oxygène dans ces minerais. La dernière étape d'élaboration du tungstène conduit à réduire à 1173 K le trioxyde de tungstène WO_3 par le dihydrogène selon l'équation :



1) Une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ L}$ portée à 1173 K, contient une masse $m = 0,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène et du dihydrogène à la pression initiale $P = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

On donne les masses atomiques molaires W : 184,0 ; O : 16,0 ; H : 1,0 g/mol.

a) Calculer les quantités de matière initiales en dihydrogène et en trioxyde de tungstène.

b) Déterminer le quotient initial de réaction. Dans quel sens va évoluer le système ?

c) Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

2) La même enceinte de volume $V = 1,00 \text{ L}$ portée à 1173 K, contient une masse $m = 0,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène, $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'eau et $7,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène.

a) Dans quel sens évolue spontanément le système ?

b) Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre. Commenter.

3) La même enceinte de volume $V = 1,00 \text{ L}$ portée à 1173 K, contient une masse $m = 0,93 \text{ g}$ de trioxyde de tungstène, $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'eau et $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de dihydrogène.

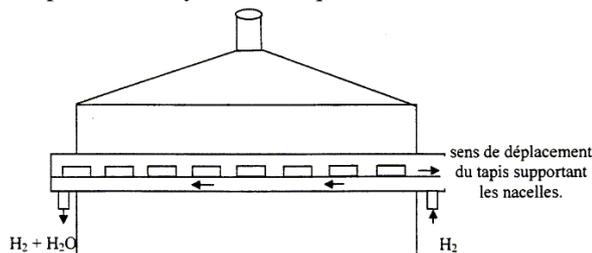
a) Dans quel sens évolue spontanément le système ?

b) Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre et donner la composition du système à l'équilibre.

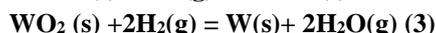
4) la réduction se fait dans un four électrique dans lequel on observe un double mouvement : le dihydrogène, pur et sec à l'entrée en excès, passe en contre courant sur le trioxyde de tungstène disposé dans des nacelles qui circulent en sens inverse.

a) Donner une condition sur les quantités de matière de dihydrogène et d'eau pour que la réaction se produise dans le sens direct.

b) Justifier l'intérêt de l'excès en dihydrogène et de la technique dite à contre-courant.



5) En réalité, la réduction se fait selon les trois équations suivantes :



Dans le domaine de température 850 - 1300 K, les constantes d'équilibre des réactions précédentes dépendent de la température selon les équations : (T en Kelvin)

$$\ln K_1 = -\frac{5683}{T} + 7,2$$

$$\ln K_2 = -\frac{5643}{T} + 6,1$$

$$\ln K_3 = -\frac{5014}{T} + 4,0$$

a) La relation de Van't Hoff permet de montrer que la constante d'équilibre K d'une réaction chimique dépend de la température selon la loi (trouver la fonction ln sur votre calculatrice si vous ne la connaissez pas encore) :

$\ln K = a - E/(RT)$ où a est une constante et E l'énergie molaire de la réaction.

Calculer les énergies molaires des 3 réactions. $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

b) Ces réactions sont-elles exothermiques ?

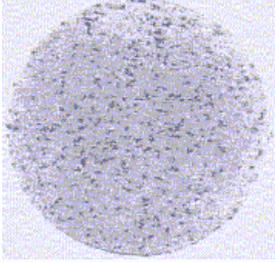
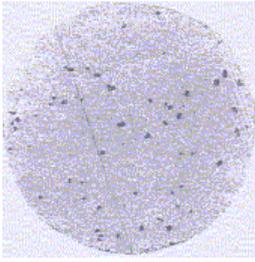
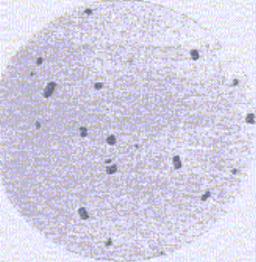
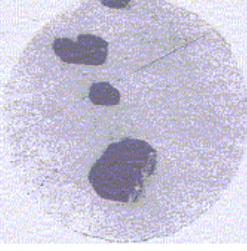
c) Conclure.

6) Montrer que la réaction (a) peut se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire des équations (1), (2), (3) c'est-à-dire que $(a) = \alpha*(1) + \beta*(2) + \gamma*(3)$ en trouvant les trois coefficients.

7) La température est un paramètre important de la fabrication du tungstène comme en témoigne l'expérience suivante : 10 g de poudre fine d'oxyde jaune de trioxyde de tungstène WO_3 sont soumis à un courant de dihydrogène sec pendant 1 heure à différentes températures maintenues constantes pendant l'opération. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

température (K)	aspect	composition
900	brun	WO_2
950	brun noir	$WO_2 + W$
1000	gris noir	W
1200	gris métallique	W
1300	gris métallique granuleux	W

Photographies obtenues au microscope :

	
900 K, oxyde brun WO_2 diamètre des particules $d = 0,5$ micromètre	1000 K, tungstène diamètre des particules $d = 1$ micromètre
	
1200 K, tungstène diamètre des particules $d = 3$ micromètres	1300 K, tungstène diamètre des particules $d = 10$ micromètres

Commenter les résultats expérimentaux.

8) Dans l'industrie, on utilise le four décrit précédemment. Pour obtenir une poudre de tungstène constituée de grains fins de l'ordre de 1 micromètre, l'industriel peut agir sur différents paramètres.

a) Quelle température faut-il choisir ?

b) Préfère-t-on :

- une faible ou une forte épaisseur de la couche d'oxyde ?
- une faible ou une forte porosité de cette couche d'oxyde ?
- un débit faible ou élevé du courant d'hydrogène ?
- une faible ou une grande vitesse de passage des nacelles contenant l'oxyde ?

9) Certains auteurs ont essayé de quantifier ces influences. Ainsi, la durée de réduction de la couche d'oxyde en position statique est donnée par la relation empirique suivante :

$$t = 6,66 \cdot 10^{20} \cdot r_0 T^{-5,7} (f h)^{1,6}$$

t : durée de la réduction en seconde

r_0 : masse volumique de l'oxyde $g \cdot cm^{-3}$

T : température de réduction en kelvin

f : fraction d'oxyde réduit

h : hauteur de la couche d'oxyde en cm.

Commenter la formule proposée.