

Evolution d'un système physico-chimique

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Exprimer le quotient de réaction d'une réaction chimique

cf correction AD n°3

Savoir-faire 2 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique

cf correction AD n°4

Savoir-faire 3 - Déterminer l'état final d'une réaction totale ou quasi-totale

1/ Réalisons un bilan de matière en posant $n = 1,0$ mol :

	UO ₂ (s)	+	4 HF (g)	=	UF ₄ (s)	+	2 H ₂ O(g)		n_{gaz}
État initial	n		n		0		0		n
État final	$n - \xi_f$		$n - 4\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$		$n - 2\xi_f$

La réaction est considérée comme totale donc $\xi_f = \xi_{max}$. Cherchons le réactif limitant :

- Si UO₂ est réactif limitant alors : $\xi_{max,1} = n$
- Si HF est réactif limitant alors : $\xi_{max,2} = \frac{n}{4}$

On en déduit donc que $\xi_{max} = \frac{n}{4}$.

On peut donc obtenir les quantités de matière à l'état final :

- $n_{UO_2,f} = \frac{3n}{4}$
- $n_{HF,f} = \varepsilon$
- $n_{UF_4,f} = \frac{n}{4}$
- $n_{H_2O,f} = \frac{n}{2}$

Ici, ε est une quantité très faible par rapport à n . Pour obtenir sa valeur, il nous faut utiliser la constante d'équilibre de la réaction. D'après la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{a_{UF_4,eq} \cdot a_{H_2O,eq}^2}{a_{UO_2,eq} \cdot a_{HF,eq}^4} = \frac{(p(H_2O)_{eq}/p^\circ)^2}{(p(HF)_{eq}/p^\circ)^4}$$

Or, par définition de la pression partielle $p_i = n_i/n_{tot}$:

$$K^\circ = \frac{(p^\circ)^2 \cdot (n - 2\xi_{max})^2 \cdot (\frac{n}{2})^2}{\varepsilon^4} \quad \text{or, } n - 2\xi_f = \frac{n}{2}$$

Ainsi :

$$\varepsilon = \sqrt[4]{\frac{(p^\circ)^2 \cdot (\frac{n}{2})^4}{K^\circ}}$$

Soit, numériquement : $\varepsilon = 0,03$ mol2/ Un bilan de matière, en posant $n_1 = 1,0$ mol et $n_2 = 0,10$ mol donne :

	UO ₂ (s)	+	4 HF (g)	=	UF ₄ (s)	+	2 H ₂ O(g)		n_{gaz}
État initial	n_2		n_1		0		0		n_1
État final	$n_2 - \xi_f$		$n_1 - 4\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$		$n_1 - 2\xi_f$

La réaction est considérée comme totale donc $\xi_f = \xi_{max}$. Cherchons le réactif limitant :

- Si UO₂ est réactif limitant alors : $\xi_{max,1} = n_2 = 0,10$ mol
- Si HF est réactif limitant alors : $\xi_{max,2} = \frac{n_1}{4} = 0,25$ mol

Le réactif limitant est donc UO₂(s) et on en déduit l'avancement maximal $\xi_{max} = n_2$.

On peut donc obtenir les quantités de matière à l'état final :

- $n_{\text{UO}_2,f} = \varepsilon$
- $n_{\text{HF},f} = n_1 - 4n_2 = 0,60 \text{ mol}$
- $n_{\text{UF}_4,f} = n_2 = 0,10 \text{ mol}$
- $n_{\text{H}_2\text{O},f} = 2n_2 = 0,20 \text{ mol}$
- $n_{\text{gaz},f} = n_1 - 2n_2 = 0,80 \text{ mol}$

Calculons la valeur du quotient de réaction à l'état final :

$$Q_{r,f} = \frac{(p^\circ)^2 \cdot (n_{\text{gaz},f})^2 \cdot (n_{\text{H}_2\text{O},f})^2}{n_{\text{HF},f}^4} \quad \text{soit, numériquement} \quad Q_{r,f} = 0,2$$

L'équilibre n'est donc pas atteint. Cela est normal dans la mesure où la quantité de matière d'un solide n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction. On parle alors de rupture d'équilibre et la réaction est considérée comme réellement totale dans la mesure où l'un des réactifs a été totalement consommé, donc $n_{\text{UO}_2,f} = 0$

Un calcul mené seulement avec la constante d'équilibre, donnerait encore un avancement final de 0,25 mol comme précédemment, ce qui n'est pas possible, cela correspondrait à une quantité de matière en solide négative.

Savoir-faire 4 - Déterminer l'état final d'une réaction équilibrée en connaissant la valeur de la constante d'équilibre

Un bilan de matière volumique donne :

	HCOOH(aq)	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	=	$\text{HCOO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
État initial	C		Excès		0		0
État final	$C - x_f$		Excès		x_f		x_f

La loi d'action des masses permet d'écrire :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+,\text{éq}} \cdot a_{\text{HCOO}^-\text{,éq}}}{a_{\text{HCOOH},\text{éq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}}} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} \cdot c^\circ} = \frac{x_f^2}{(C - x_f) \cdot c^\circ}$$

On en déduit ainsi l'équation du second degré suivante :

$$x_f^2 + K^\circ c^\circ x_f - C c^\circ K^\circ = 0$$

Le discriminant de cette équation est :

$$\Delta = (K^\circ c^\circ)^2 + 4C c^\circ K^\circ = (K^\circ c^\circ)^2 \left(1 + \frac{4C}{c^\circ K^\circ} \right)$$

On ne garde que la solution positive, ce qui donne :

$$x_f = K^\circ c^\circ \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{4C}{c^\circ K^\circ}\right)} - 1}{2}$$

Numériquement, on obtient : $x_f = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est une valeur d'avancement volumique très faible, ce qui est normal étant donné la faible valeur de la constante d'équilibre.

On obtient ainsi la composition du système à l'équilibre :

- $[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Savoir-faire 5 - Déterminer une constante d'équilibre en connaissant l'état final d'une réaction chimique

Le quotient de réaction de cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{H}_2}^3} = \frac{(p(\text{NH}_3)/p^\circ)^2}{(p(\text{N}_2)/p^\circ) \cdot (p(\text{H}_2)/p^\circ)^3} = \frac{p^2(\text{NH}_3) \cdot (p^\circ)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

La loi d'action des masses permet ainsi d'obtenir :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{éq}}^2(\text{NH}_3) \cdot (p^\circ)^2}{p_{\text{éq}}(\text{N}_2) \cdot p_{\text{éq}}^3(\text{H}_2)}$$

Ainsi, numériquement : $K^\circ = 6,8 \cdot 10^{-5}$