

TD – Équilibre et évolution d'un système chimique

Remarque : exercice avec ★ : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu'il faut savoir faire”) | [●○○] : difficulté des exercices

I Vrai-faux/qcm

★ | [●○○]

- 1 - Quelle est la dimension de Q_r , de K^0 , ou de l'activité d'un constituant ?
- 2 - (V/F) Si on multiplie tous les coefficients stœchiométriques d'une équation de réaction, alors il faut multiplier la constante d'équilibre et le quotient de réaction par 2.
- 3 - (V/F) Le quotient de réaction Q_r dépend toujours de l'avancement de la réaction.
- 4 - (V/F) Dans un système où tous les constituants sont gazeux, changer la pression totale modifie l'équilibre.
- 5 - (V/F) La température n'a aucune influence sur une réaction athermique (pour laquelle $\Delta_r H^0 = 0$).

II Écriture de quotient de réaction (révision 1^{re} année)

★ | [●○○]

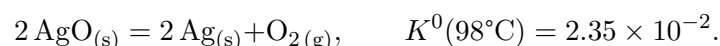
Équilibrer les réactions suivantes (si besoin), puis écrire leurs quotient de réaction en fonction des concentrations ou pressions partielles des différents constituants.

- 1 - $\text{ZnS}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$
- 2 - $\dots \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{(s)} = \dots \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \dots \text{CO}_{2(s)}$
- 3 - $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- 4 - $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 5 - $\text{CH}_{4(g)} + \dots \text{O}_{2(g)} = \dots \text{CO}_{2(g)} + \dots \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

III Détermination de la composition dans l'état final (révision 1^{re} année)

★ | [●○○]

On considère la réaction de dissociation de l'oxyde d'argent :



Elle a lieu dans un réacteur de volume $V = 2 \text{ L}$, à température constante (98°C).

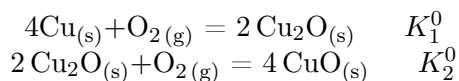
- 1 - On place initialement $n_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{AgO}_{(s)}$.
Déterminer la composition dans l'état final.
- 2 - Même question si $n_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

IV Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre

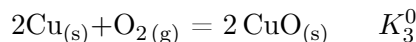


IV.1 Par combinaison de constantes d'autres réactions

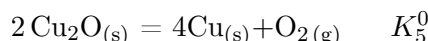
On considère les réactions



- 1 - Exprimer la constante d'équilibre de la réaction suivante en fonction de K_1^0 et K_2^0 :

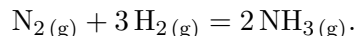


- 2 - De même, exprimer la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes en fonction de K_1^0 et K_2^0 :



IV.2 Passer de $K^0(T_1)$ à $K^0(T_2)$ avec la relation de Van't Hoff

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac :



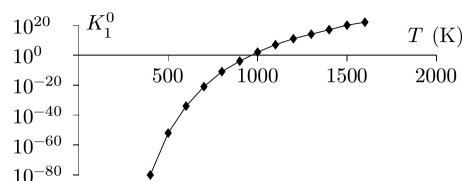
On donne l'enthalpie standard de réaction à 25°C : $\Delta_r H^0 = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toujours à $T_1 = 25^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre de cette réaction est $K_1^0 = 6.9 \times 10^5$. On donne la constante des gaz parfait $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 3 - En utilisant la relation de Van't Hoff, donner la valeur de K^0 à $T_2 = 723 \text{ K}$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

IV.3 Signe de l'enthalpie standard de réaction

On considère une réaction dont l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température est donnée ci-contre.

- 4 - Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

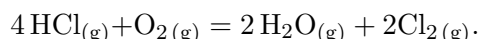


V Optimisation d'un procédé chimique



V.1 Ajout de constituants actifs gazeux

On considère la réaction vue en cours :



On suppose l'équilibre atteint. On garde pression et température constantes.

- 1 - Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé si on ajoute un des deux produits? si on ajoute du dioxygène ?

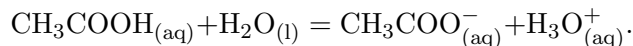
V.2 Ajout de constituants inertes gazeux

On considère la même réaction que précédemment. On suppose l'équilibre atteint. On garde pression et température constantes.

- 2 - Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé si on ajoute du diazote gazeux ?

V.3 Ajout de constituants actifs en phase aqueuse

On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ de concentration $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$. La réaction suivante est donc à l'équilibre thermodynamique :



On donne $\text{pK}_a=4.8$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$.

On se place à T et p constant. Le volume de solution est supposé assez grand pour qu'un ajout de réactif ou de produit ne le fasse pas varier significativement.

- 3 - Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé si on ajoute du réactif $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$? et si on ajoute un des produits ?

V.4 Ajout de solvant : dilution

On considère la même situation que précédemment.

- 4 - Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction ?
5 - Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé si l'on ajoute de l'eau pure ?

V.5 Ajout de constituants actifs solide ou liquide

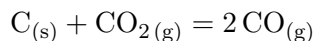
On considère la réaction suivante : $\text{ZnS}_{(\text{s})} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{ZnO}_{(\text{s})} + \text{SO}_{2(\text{g})}$

Les deux solides ne sont pas miscibles. On suppose l'équilibre atteint.

- 6 - Faire varier la quantité de matière d'un des deux solides permet-il de déplacer l'équilibre ?

V.6 Bilan sur un exemple

On considère la réaction suivante ($\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 1.72 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$) :

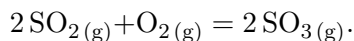


- 7 - Dire si les modifications suivantes permettent de changer l'état d'équilibre, et si oui dire dans quel sens il faut procéder pour déplacer l'équilibre dans le sens direct :
- a – varier la température à p constant,
 - b – varier la pression totale à T constant,
 - c – ajouter un gaz inerte à p et T constants,
 - d – ajouter du dioxyde de carbone à p et T constants.

VI Optimisation d'un procédé chimique : synthèse du trioxyde de soufre

[●○○]

On étudie l'équilibre



À gauche, unité de production d'acide sulfurique du site d'Engis (source : dossier de presse du site). La réaction étudiée dans cet exercice est réalisée dans une tour de catalyse de cinq étages. Cette réaction est utilisée industriellement afin de produire du trioxyde de soufre, qui sert ensuite à la production d'acide sulfurique, ce dernier étant utilisé en grandes quantités pour divers usages (batteries au plomb, traitement des minerais, fabrication d'engrais, raffinage du pétrole, etc.).

Pour cet exercice on fixe la température à $T = 730\text{ K}$. On donne $K^0 = 1.4 \times 10^4$ à cette température, ainsi que $\Delta_r H^0 = -1.978 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ (à 25°C).

Le mélange initial est composé de $n_0 = 0.05\text{ mol}$ de dioxyde de soufre et autant de dioxygène, et de $n_1 = 0.40\text{ mol}$ de diazote.

On définit $\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$, avec ξ l'avancement de la réaction, et le rendement thermodynamique est la valeur de α à l'équilibre.

- 1 - Faire un tableau d'avancement. Quelle est la valeur maximale de α ?
- 2 - Déterminer la pression à laquelle il faut opérer pour avoir un rendement thermodynamique de 90%.
- 3 - Comment évolue le rendement lorsque l'on augmente la pression, à température et composition relative fixée ? (on répondra sans calculs)
- 4 - Pour augmenter le rendement à pression et température constante, faut-il diminuer ou augmenter la quantité de diazote ?
- 5 - Quelle rôle joue la température ?

VII Coefficient de dissociation

[●●○]

On étudie l'équilibre de dissociation



Dans une enceinte de volume $V = 10.0\text{ L}$ thermostaté à la température à $T = 280^\circ\text{C}$ et initialement vide, on introduit $n_0 = 0.243\text{ mol}$ de $\text{PCl}_5(\text{g})$. On mesure alors une pression à l'équilibre de $p_{\text{tot}} = 2.00\text{ bar}$.

On introduit le taux de dissociation $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, avec ξ l'avancement de la réaction à l'équilibre.

- 1 - Donner la valeur de α .
- 2 - En déduire la valeur de la constante d'équilibre K^0 à cette température.