

Correction – TD – Équilibre et évolution d'un système chimique

I Vrai-faux/qcm – Correction

- 1 - Toutes ces grandeurs sont sans dimension.
- 2 - Faux, il faut les élever au carré.
- 3 - Faux, pas toujours. Par exemple si la réaction ne concerne que des espèces chimiques solides ou liquides seules dans leur phase, alors $Q_r = 1$.
- 4 - Faux, pas toujours. Pour que la pression soit facteur d'influence, il faut que la réaction fasse changer la quantité de matière de gaz. Par exemple la pression n'a pas d'influence sur la réaction $2\text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$.
- 5 - Vrai et faux... La température n'a aucune influence sur K^0 d'après la loi de Van't Hoff, elle n'a donc aucune influence sur l'état d'équilibre thermodynamique. Mais la température a tout de même une influence sur la cinétique de la réaction, une température basse pouvant entraîner une vitesse de réaction très faible.

II Écriture de quotient de réaction – Correction

- 1 - $\text{ZnS}_{(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$, $Q_r = \frac{p_{\text{SO}_2}/p^0}{(p_{\text{O}_2}/p^0)^{3/2}} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{(p_{\text{O}_2})^{3/2}} \times (p^0)^{1/2}$.
- 2 - $3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{(s)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{2(s)}$, $Q_r = 1$.
- 3 - $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $Q_r = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0)^2}{(p_{\text{O}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)^2}$.
- 4 - $2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $Q_r = \frac{1}{(p_{\text{O}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)^2}$.
- 5 - $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

III Détermination de la composition dans l'état final – Correction

Tableau d'avancement :

	$2\text{AgO}_{(s)} =$	$2\text{Ag}_{(s)}$	$+ \text{O}_{2(g)}$
E.I.	n_0	0	0
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$	$2\xi_f$	ξ_f

- 1 - Il y a présence d'une phase condensée dans les réactifs, et il peut donc y avoir rupture d'équilibre si elle est entièrement consommée. Il faut donc calculer ξ_{max} , $\xi_{\text{éq}}$, et comparer les deux.

★ **Calcul de ξ_{max}** : cet avancement correspond à la consommation totale du réactif solide $\text{AgO}_{(s)}$. On a donc $n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0$, soit $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

★ **Calcul de $\xi_{\text{éq}}$** : cet avancement correspond à l'avancement si l'équilibre $Q_r = K^0$ est atteint.

D'après le tableau d'avancement, on a $\xi_{\text{éq}} = n_{\text{O}_2}$. Il faut donc calculer n_{O_2} si l'équilibre est atteint.

Le quotient de réaction est $Q_r = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$. On en déduit donc $p_{\text{O}_2} = p^0 K^0 = 2.35 \times 10^3 \text{ Pa}$.

On en déduit la quantité de matière de $\text{O}_{2(\text{g})}$ à l'aide de la loi des gaz parfaits : $n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT}$.

$$\text{D'où } \xi_{\text{éq}} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

★ **Comparaison entre ξ_{max} et $\xi_{\text{éq}}$** : On a $\xi_{\text{max}} > \xi_{\text{éq}}$, donc l'état d'équilibre est possible (il reste du solide).

Ainsi, l'état final est un état d'équilibre, $\xi_f = \xi_{\text{éq}} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On en déduit dans l'état final : $n_{\text{Ag}_2\text{O}} = n_0 - 2\xi_f = 6.96 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{\text{Ag}} = 2\xi_f = 3.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$, et $n_{\text{O}_2} = \xi_f = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2 - ★ Si $n_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, alors le calcul de ξ_{max} change et donne $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2} = 0.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

★ On a toujours $\xi_{\text{éq}} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (aucun changement dans le calcul précédent).

★ Cette fois, on a $\xi_{\text{max}} < \xi_{\text{éq}}$. Tout le solide est donc consommé dans l'état final. Il y a rupture d'équilibre. On a donc $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On en déduit dans l'état final : $n_{\text{Ag}_2\text{O}} = 0$, $n_{\text{Ag}} = 2\xi_f = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, et $n_{\text{O}_2} = \xi_f = 0.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

IV Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre – Correction

IV.1 Par combinaison de constantes d'autres réactions

1 - Il s'agit des mêmes réactions que dans le TD précédent. La réaction (3) s'obtient avec la combinaison $\frac{1}{2}[(1) + (2)]$ des équations (1) et (2). On a donc $K_3^0 = (K_1^0 K_2^0)^{1/2}$.

2 - La réaction (4) est égale à deux fois la réaction (1), donc $K_4^0 = (K_1^0)^2$.

La réaction (5) est l'opposée de la réaction (1), donc $K_5^0 = 1/K_1^0$.

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

Même calcul que dans le cours (I.3) : on intègre la relation de Van't Hoff pour arriver à la relation $K^0(T_2) = K^0(T_1) \times \exp \left\{ \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}$ (on suppose pour cela que $\Delta_r H^0$ ne dépend pas de T). On trouve ici $K^0(T_2) = 2.1 \times 10^{-4}$ (attention à convertir 25°C en kelvin, et au fait que $\Delta_r H^0$ est en kJ/mol).

IV.3 Signe de l'enthalpie standard de réaction

4 - On constate que $K^0(T)$ est une fonction croissante de T . Donc $\ln K^0(T)$ également (le logarithme étant une fonction croissante, composer par le logarithme ne change pas le sens de variation).

Donc $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} > 0$. Or d'après loi de Van't Hoff, on a $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$.

Donc $\Delta_r H^0 > 0$ et la réaction est endothermique.

V Optimisation d'un procédé chimique – Correction

V.1 Ajout de constituants actifs gazeux

- 1 - Il faut écrire $Q_r = \dots = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{H}_2\text{O}}^2}{n_{\text{O}_2} n_{\text{HCl}}^4} \times n_{\text{tot gaz}} \times \frac{p^0}{p_{\text{tot}}}$, puis étudier son sens de variation.

Remarque : on n'écrit pas Q_r en fonction des x_i , car si on ajoute un des constituants, son n_i change, et donc tous les x_i changent en même temps.

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

- 1 - Tableau d'avancement :

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$+ \text{O}_2(\text{g})$	$= 2\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot gaz}}$
E.I.	n_0	n_0	0	n_1	
ξ	$n_0 - 2\xi$	$n_0 - \xi$	2ξ	n_1	
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$	$n_0 - \xi_f$	$2\xi_f$	n_1	$2n_0 + n_1 - \xi_f$

L'avancement maximal ξ_{max} est celui obtenu si on suppose la réaction totale. Il faut chercher le réactif limitant.

Ici il s'agit de $\text{SO}_2(\text{g})$, et on a $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$.

La valeur maximale de α est donc 1. C'est normal, α est en fait défini comme $\frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$, c'est le rendement de la réaction.

- 2 - L'état final est un état d'équilibre, car il n'y a pas présence de phases condensées. L'avancement final est donc donné par $Q_r(\xi_f) = K^0$. Ceci est équivalent (en sautant des étapes) à :

$$K^0(T) = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)}$$

$$K^0(T) = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot gaz}} p^0}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} p_{\text{tot}}}$$

$$K^0(T) = \frac{(2\xi_f)^2 (2n_0 + n_1 - \xi_f) p^0}{(n_0 - 2\xi_f)^2 (n_0 - \xi_f) p_{\text{tot}}}$$

$$K^0(T) = \frac{\alpha^2 (2 + n_1/n_0 - \alpha/2) p^0}{(1 - \alpha)^2 (1 - \alpha/2) p_{\text{tot}}}$$

D'où :

$$p_{\text{tot}} = \frac{p^0}{K^0(T)} \frac{\alpha^2 (2 + n_1/n_0 - \alpha/2)}{(1 - \alpha)^2 (1 - \alpha/2)} = 0.10 \text{ bar.}$$

- 3 - Loi de Le Chatelier pour la pression : une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre total de moles de gaz.

Ici il s'agit du sens direct.

L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct.

- 4 - La quantité de diazote n'intervient que dans $n_{\text{tot gaz}}$, qui est au numérateur de Q_r .

Donc il faut diminuer cette quantité : ceci fait alors diminuer Q_r , et déplace donc l'équilibre dans le sens direct.

5 - $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est donc exothermique.

D'après la loi de modération de Le Chatelier pour T , une diminution de T déplace l'équilibre dans le sens exothermique.

Ici il s'agit du sens direct.

Diminuer T déplace donc cette réaction dans le sens direct.

VII Coefficient de dissociation – Correction

Tableau d'avancement :

	$\text{PCl}_5(\text{g}) =$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+ \text{Cl}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
E.I.	n_0	0	0	n_0
E.F.	$n_0 - \xi = n_0(1 - \alpha)$	$\xi = n_0\alpha$	$\xi = n_0\alpha$	$n_0 + \xi = n_0(1 + \alpha)$

1 - On peut utiliser la loi des gaz parfait pour la totalité du gaz : $p_{\text{tot}}V = n_{\text{tot,gaz}}RT$. Or $n_{\text{tot,gaz}} = n_0(1 + \alpha)$.

On peut alors isoler α :
$$\alpha = \frac{p_{\text{tot}}V}{n_0RT} - 1 = 0.79.$$

2 - Après quelques manipulations, le quotient de réaction se met sous la forme $Q_r = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0}$.

À l'équilibre, on a donc
$$K^0 = Q_r = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0} = 3.32.$$