

TD – Système chimique et équilibre

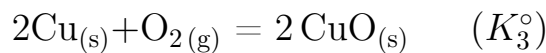
Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | $[\bullet \circ \circ]$: difficulté des exercices

I Combinaisons de réactions pour évaluer K° \star | $[\bullet \circ \circ]$

On considère les réactions



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

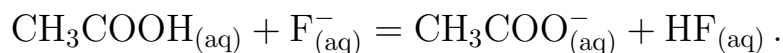


2 - De même, exprimer la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes en fonction de K_1° :



II Équilibre (en solution aqueuse) _____ \star | $[\bullet \circ \circ]$

On considère un système évoluant selon la réaction d'équation bilan



Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut $K^\circ = 10^{-1,60} = 2,5 \times 10^{-2}$.

1 - On part d'une situation initiale où $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$.

Déterminer le sens d'évolution du système, puis l'avancement à l'équilibre.

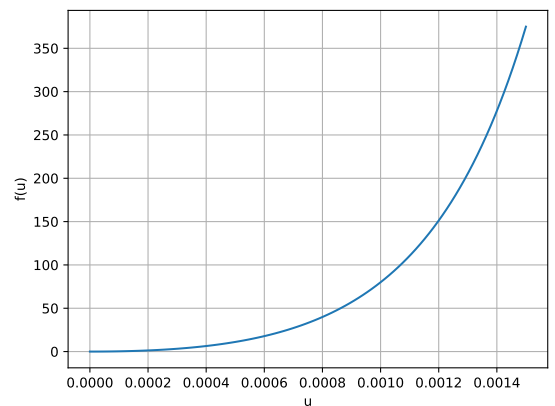
2 - Même question avec pour conditions initiales $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

III Équilibre (en phase gazeuse) _____ [●●○]

On étudie la réaction $2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} = 2\text{NOBr}_{(g)}$.

Considérons un réacteur fermé de volume constant $V = 2\text{ L}$ maintenu à température constante $T = 60^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédent vaut $K^\circ = 13,2$. On y introduit $n_1 = 7 \times 10^{-3}$ mol de NO et $n_2 = 3 \times 10^{-3}$ mol de Br_2 . On donne $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Calculer la pression initiale p_0 dans le réacteur.
- 2 - Construire le tableau d'avancement relatif à cette réaction. On ajoutera une colonne n_{tot} qui contient la quantité de matière totale de gaz.
- 3 - Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_1 , n_2 , de l'avancement ξ et de la pression initiale p_0 .
- 4 - Établir l'équation qu'il faudrait résoudre pour déterminer l'avancement ξ_f dans l'état final.
- 5 - En vous aidant du tracé de la fonction $f(u) = \frac{4u^2}{(n_1 - 2u)^2(n_2 - u)}$ ci-contre (où u est en moles), déterminer la valeur de ξ_f .
- 6 - Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.



IV Proportions stœchiométriques _____ [●○○]

On considère la combustion du gaz naturel : $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$. Cette réaction est quasi-totale. Faire un tableau d'avancement et déterminer la composition dans l'état final, dans chacun des cas ci-dessous :

- 1 - On introduit initialement $n_0 = 1$ mol de méthane CH_4 et $n_0 = 1$ mol de dioxygène.
- 2 - On introduit initialement $n_0 = 1$ mol de méthane, et le méthane et le dioxygène sont introduits en proportions stœchiométriques.

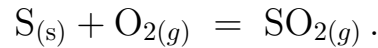
À retenir sur les proportions stœchiométriques

Introduire les réactifs en proportions stœchiométriques signifie qu'on adapte les CI pour que, si la réaction est totale, ils soient épuisés en même temps :

	$a A$	+	$b B$	=	...	+	...
état initial	an_0		bn_0				
ξ	$an_0 - a\xi$		$bn_0 - b\xi$				
état final si totale	0		0				

V Réaction quasi-totale (combustion soufre) [●●○]

On introduit dans un creuset à combustion une masse $m = 0,30$ g de fleur de soufre (soufre pur solide se présentant sous forme d'une poudre jaune). On enflamme le soufre avec un bec bunsen et on place immédiatement le creuset dans un flacon de volume $V = 1,0$ L contenant de l'air sous pression initialement de $P = 1,0$ bar. On referme hermétiquement le flacon. On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air avec une flamme bleue caractéristique. On modélise cette transformation par une réaction chimique d'équation bilan



On rappelle que l'air est un mélange constitué de 80 % de diazote et 20 % d'oxygène. Les pourcentages correspondent aux fractions molaires. Bien qu'étant présent dans le flacon, le diazote n'est ni un réactif ni un produit de la transformation.

Même si la température augmente légèrement pendant la combustion avant de redescendre ensuite, on admet pour simplifier qu'elle est toujours voisine de $T = 25$ °C. À cette température, la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^\circ = 4 \times 10^{52}$.

Données :

- masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0$ g mol⁻¹ et $M_{\text{S}} = 32,1$ g mol⁻¹ ;
- constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J mol⁻¹ K⁻¹.

- 1 - Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote contenues dans le flacon.
- 2 - Construire le tableau d'avancement de la réaction. Identifier le réactif limitant.
- 3 - Déterminer les pressions partielles des différents gaz restants dans l'état final.
- 4 - Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?

VI Fabrication de miroirs ultra-lisses _____ [●○○]

On étudie la réaction suivante :



à température $T_1 = 870$ K, pour laquelle sa constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 10$. On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T_1 , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0$ mol de MTS. La pression p dans l'enceinte est maintenue constante, et son volume V peut varier.

- 1 - Exprimer le quotient réactionnel Q_r de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes et de la pression standard P° .

Le taux de décomposition α du MTS est défini par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite.

2 - Exprimer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes en fonction de p et α .

Indication : commencer par un tableau d'avancement dans lequel figure une colonne correspondant à la quantité de matière totale de gaz.

3 - En déduire une équation dont la résolution donne la valeur $\alpha_{\text{éq}}$ à l'équilibre. La résolution, non demandée, donne $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$.

4 - En déduire la quantité de matière de carbure de silicium solide formée.

VII Coefficient de dissociation _____ [● ○ ○]

On étudie l'équilibre de dissociation



avec pour objectif de déterminer expérimentalement sa constante d'équilibre. Dans une enceinte de volume $V = 10,0 \text{ L}$ thermostaté à la température à $T = 280 \text{ °C}$ 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 définit le taux de dissociation $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, avec ξ l'avancement de la réaction à l'équilibre.

On supposera que les gaz se comportent comme des gaz parfaits. On donne la constante $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - Dresser un tableau d'avancement. On ajoutera une colonne qui indique la quantité de matière totale de gaz $n_{\text{tot,gaz}}$ présente dans l'enceinte.

2 - Donner l'expression de $n_{\text{tot,gaz}}$ à l'équilibre en fonction de grandeurs données dans l'énoncé.

En déduire la valeur de α .

3 - En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° à cette température.