

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 $\text{O}_2_{(g)}$ à l'aide de la loi des gaz parfaits : $n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT}$.

$$D'o\grave{u} \quad \xi_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

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

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

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 $\xi_{\text{eq}} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (aucun changement dans le calcul précédent).

★ Cette fois, on a $\xi_{\text{max}} < \xi_{\text{eq}}$. 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.

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 $K^0 = Q_r = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0} = 3.32$.