

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)

★ | [●○○]

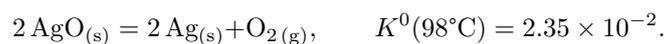
Équilibrer les réactions suivantes (si besoin), puis écrire leurs quotient de réaction en fonction des concentrations ou pressions partielles des différents constituants.

- 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).

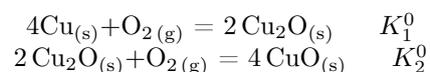
- 1 - On place initialement $n_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{AgO}_{(s)}$.
Déterminer la composition dans l'état final.
- 2 - Même question si $n_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

IV Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre

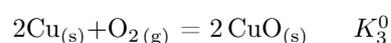
★ | [●○○]

IV.1 Par combinaison de constantes d'autres réactions

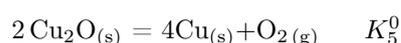
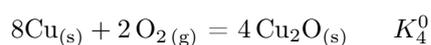
On considère les réactions



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

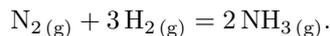


- 2 - De même, exprimer la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes en fonction de K_1^0 et K_2^0 :



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 :



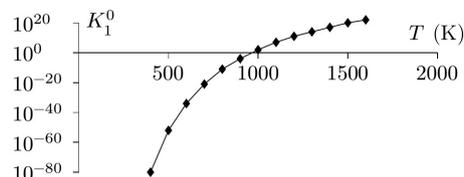
On donne l'enthalpie standard de réaction à 25°C : $\Delta_r H^0 = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toujours à $T_1 = 25^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre de cette réaction est $K_1^0 = 6.9 \times 10^5$. On donne la constante des gaz parfait $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot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

- 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 ?

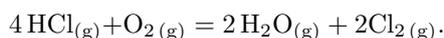


V Optimisation d'un procédé chimique

★ | [● ○ ○]

V.1 Ajout de constituants actifs gazeux

On considère la réaction vue en cours :

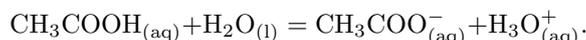


On suppose l'équilibre atteint. On garde pression et température constantes.

- 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 actifs en phase aqueuse

On considère une solution aqueuse d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ 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 , p et volume de solution constants.

- 2 - 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.3 Ajout de constituants actifs solide ou liquide

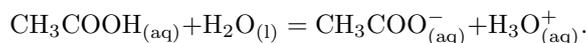
On considère la réaction suivante : $\text{ZnS}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$

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

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

V.4 Ajout de solvant : dilution

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

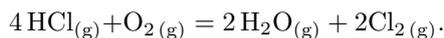


On donne $\text{pK}_a = 4.8$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.

- 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 inertes gazeux

On considère la réaction vue en cours :

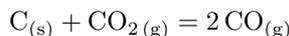


On suppose l'équilibre atteint. On garde pression et température constantes.

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

V.6 Bilan sur un exemple

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

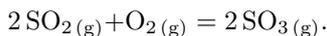


7 - Dire si les modifications suivantes permettent de changer l'état d'équilibre, et si oui dire dans quel sens il faut procéder pour déplacer l'équilibre dans le sens direct :

- 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



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 $n_0 = 0.05$ mol de dioxyde de soufre et autant de dioxygène, et de $n_1 = 0.40$ 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 $n_0 = 0.243$ mol de $\text{PCl}_{5(g)}$. On mesure alors une pression à l'équilibre de $p_{\text{tot}} = 2.00$ 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.