

Évolution d'un système physico-chimique

QUESTIONS DE COURS

- ↪ Définir (expression et unité) pour une espèce chimique : la quantité de matière, la concentration molaire, la concentration massique, la fraction molaire, la masse volumique, la densité.
- ↪ Gaz parfait : donner l'équation des gaz parfaits, définir la pression partielle d'un gaz, donner la relation entre la pression partielle et la fraction molaire, définir le volume molaire.
- ↪ Définir un nombre stœchiométrique algébrique.
- ↪ Définir l'avancement (molaire) d'une réaction ξ et l'avancement volumique x d'une réaction.
- ↪ Définir l'activité pour un solvant, un soluté en solution aqueuse, un solide, un gaz.
- ↪ Définir le quotient de réaction Q_r associé à une réaction chimique à partir des activités et donner l'expression de l'activité dans le cas d'un solvant, d'un solide ou liquide pur, d'un gaz ou d'un soluté (le professeur pourra donner une application directe sur une équation-bilan fournie).
- ↪ Citer la loi de Guldberg et Waage. Donner la loi d'évolution vers l'équilibre : énoncé et application à la prévision du sens d'évolution spontanée (distinguer $Q_{r,i} = K^\circ$, $Q_{r,i} > K^\circ$, $Q_{r,i} < K^\circ$).
- ↪ Définir une réaction totale et donner la relation entre ξ_f et ξ_{max} . Donner un critère sur K° permettant de prévoir si une réaction est totale.
- ↪ Définir une réaction équilibrée et la relation entre ξ_f et ξ_{max} .

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Exprimer le quotient de réaction d'une réaction chimique

Donner l'expression du quotient de réaction des réactions suivantes :

- 1/ $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
- 2/ $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- 3/ $2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 4/ $\text{NaCl}(\text{s}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

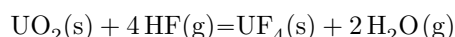
Savoir-faire 2 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique

On considère la réaction $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$. Dans les conditions proches des conditions industrielles ($T = 950^\circ\text{C}$ et $P = 10$ bar), on a une constante d'équilibre $K^0 = 10,6 \cdot 10^3$.

Si on insère $n_1 = 4$ mol de méthane, $n_2 = 8$ mol d'eau, $n_3 = 6$ mol de monoxyde de carbone et $n_4 = 2$ mol de dihydrogène, dans quel sens la réaction se fera-t-elle ?

Savoir-faire 3 - Déterminer l'état final d'une réaction totale ou quasi-totale

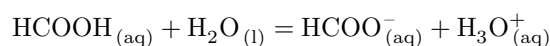
On considère la réaction totale :



- 1/ Si on part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène, quel sera l'état final ?
 - 2/ Même question en partant de 0,25 mol de dioxyde d'uranium et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène.
- Donnée : $K^\circ = 6,8 \times 10^4$

Savoir-faire 4 - Déterminer l'état final d'une réaction équilibrée en connaissant la valeur de la constante d'équilibre

On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Cette solution est le siège de la réaction d'équation



avec $K^0 = 10^{-3.8}$ à 25°

Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Savoir-faire 5 - Déterminer une constante d'équilibre en connaissant l'état final d'une réaction chimique

On considère la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$.

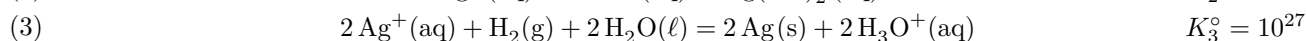
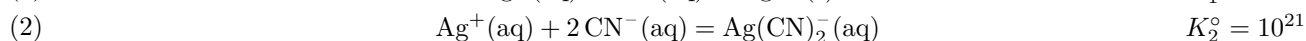
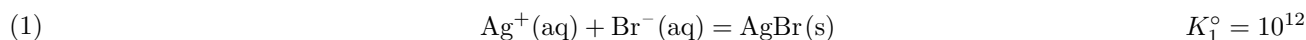
Les pressions partielles à l'équilibre sont : $p(\text{NH}_3) = 2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{N}_2) = 8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ et $p(\text{H}_2) = 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Calculer la constante d'équilibre.

LES INCONTOURNABLES

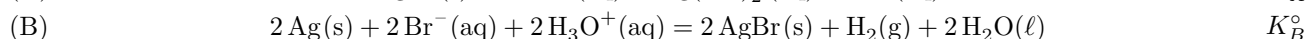
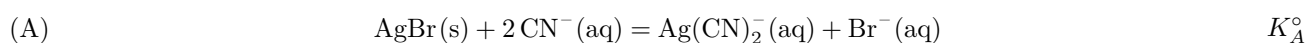
Ces exercices sont classiques et doivent être maîtrisés avant d'aller plus loin.

Exercice 1 : Manipulation de constantes d'équilibre

On donne les constantes d'équilibre associées aux transformations suivantes :

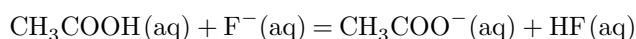


En déduire les constantes d'équilibre des réactions :



Exercice 2 : Équilibre en solution aqueuse

Considérons un système de volume 20 mL évoluant selon la réaction d'équation bilan



Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut $K^0 = 10^{-1,60} = 2,5 \cdot 10^{-2}$.

Déterminer le sens d'évolution du système et l'avancement à l'équilibre en partant des deux situations initiales suivantes.

$$1/ \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ mais } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0.$$

$$2/ \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

POUR S'ENTRAÎNER

Ces exercices sont un peu plus étoffés et permettent d'approfondir la maîtrise des outils abordés jusqu'alors.

Exercice 3 : Pentachlorure de phosphore

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée. Mis en phase gazeuse, il se décompose spontanément en trichlorure de phosphore et en dichlore, donnant naissance à un équilibre en phase gazeuse.

Considérons un réacteur fermé de volume constant $V = 2 \text{ L}$ maintenu à température constante $T = 180^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédemment cité vaut $K^\circ = 8$. On y met $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ de PCl_5 .

1/ Écrire l'équation de réaction modélisant le processus dans le réacteur.

2/ Construire le tableau d'avancement relatif à cette réaction.

3/ Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_0 , de l'avancement ξ et de la pression initiale p_0 .

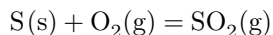
4/ Calculer le coefficient de dissociation à l'équilibre $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n_0$. Que représente-t-il physiquement ?

5/ Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

Exercice 4 : Autour du 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 $T = 25^\circ\text{C}$. À cette température, la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^\circ = 4 \times 10^{52}$.

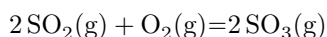
Données :

- Masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0$ g · mol⁻¹ et $M_{\text{S}} = 32,1$ g · mol⁻¹ ;
- Constante des gaz parfaits $R = 8,314$ 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. La réaction peut-elle être totale ou est-elle forcément équilibrée ?
- 3/ Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?
- 4/ Déterminer la composition finale du système : masse restante de soufre et pression partielle des différents gaz.

Le dioxyde de soufre produit par la transformation précédente peut être valorisé en trioxyde de soufre, lors d'une étape intermédiaire à la production d'acide sulfurique.

On considère l'équilibre suivant :



se produisant dans un réacteur maintenu à $T = 800$ K et $P = 1$ bar. La constante d'équilibre à cette température est $K^0 = 1,2 \cdot 10^{10}$. À l'entrée du réacteur, on envoie un gaz de composition 7 mol de SO_2 , 10 mol de O_2 et 83 mol de N_2 pour un total de 100 mol.

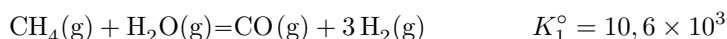
- 5/ Exprimer K^0 en fonction de P et ξ .
- 6/ Calculer à l'aide d'une approximation logique la quantité restante de SO_2 à l'équilibre.

DEVOIR-MAISON : PRODUCTION DE DIHYDROGÈNE

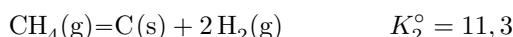
Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé. Assurez-vous que vos réponses manifestent d'une maîtrise des compétences données ci-après.

On souhaite comparer deux méthodes de production de dihydrogène à partir de méthane.

Soit par vapocraquage :



Soit par craquage direct :



- 1/ Laquelle des deux réactions semble la plus favorisée thermodynamiquement ?
- 2/ Calculer le taux d'avancement $\tau_e = \frac{\xi_i}{\xi_{\text{max}}}$ de chacune des deux réactions. On prendra une quantité de matière initiale de méthane de 100 mol (ainsi que pour la quantité de matière de vapeur d'eau pour le vapocraquage). Quelle méthode est-il préférable d'utiliser ?

Le vapocraquage est réalisé industriellement en présence d'un catalyseur d'oxyde de nickel qu'un dépôt de graphite $\text{C}(\text{s})$ lié au craquage direct pourrait potentiellement encrasser.

- 3/ Quelle est la composition du mélange à l'équilibre à l'issue du vapocraquage ?
- 4/ Ce mélange permet-il un dépôt de graphite par craquage direct ?