



TD 3 – La réaction chimique

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

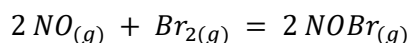
- Reconnaître la nature d'une transformation.
- Décrire la composition d'un système à l'aide de grandeurs physiques pertinentes.
- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
- Dresser un tableau d'avancement : décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
- Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.
- Exprimer le quotient de réaction.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Exercice 1 : Equilibre en phase gazeuse

★★★

- ✓ Réaction en phase gazeuse
- ✓ Equilibre chimique
- ✓ Constante d'équilibre

On s'intéresse à la transformation chimique en phase gazeuse modélisée par la réaction d'équation :



On introduit dans un récipient de volume constant $V = 2,000 \text{ L}$ initialement vide et jusqu'à la pression $P_1 = 6000 \text{ Pa}$ du monoxyde d'azote gazeux initialement à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome gazeux. La température du mélange est portée à $T = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre atteint, la pression totale dans le récipient est $P_{\text{eq}} = 8220 \text{ Pa}$.

Masse molaire du brome : $M(\text{Br}) = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
- 2) Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
- 3) En déduire l'avancement ξ_{eq} de la réaction à l'équilibre.
- 4) Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.
- 5) Exprimer la constante d'équilibre de la réaction à la température T en fonction des pressions partielles et de la pression standard P° . La calculer.

Exercice 2 : Pentachlorure de phosphore

★★★

- ✓ Réaction en phase gazeuse
- ✓ Equilibre chimique

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 maintenu à température constante $T = 500 \text{ K}$ et pression constante $P = 1 \text{ bar}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédemment cité vaut $K^\circ = 0,2$. On y met $n = 0,5 \text{ mol}$ de PCl_5 .

- 1) Écrire l'équation de réaction modélisant le processus dans le réacteur.
- 2) Faire le tableau d'avancement relatif à cette réaction.
- 3) Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n , de l'avancement ξ et de la pression totale P .
- 4) Calculer l'avancement à l'état final.

Exercice 3 : Formation de SiC par CVD

★★★

- ✓ Réaction en phase gazeuse
- ✓ Equilibre chimique

Le carbure de silicium, de formule SiC , est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite. De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC . Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane (MTS) CH_3SiCl_3 est très souvent choisi.

L'équation-bilan globale de réaction s'écrit : $\text{CH}_3\text{SiCl}_{3(g)} = \text{SiC}_{(s)} + 3 \text{HCl}_{(g)}$

On se placera à une température T telle que la constante d'équilibre de la réaction soit $K^\circ = 10$.

On considère une enceinte vide, thermostatée à la température T , dans laquelle on introduit une quantité $n = 1,0 \text{ mol}$ de MTS. On définit le taux de dissociation α du MTS par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite. La pression dans l'enceinte est fixée à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

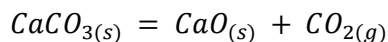
- 1) Exprimer le quotient réactionnel de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel et de la pression standard P° .
- 2) Exprimer les quantités de matière des différentes espèces présentes en fonction de n et de α .
- 3) En déduire une équation dont la résolution donne la valeur du taux de dissociation à l'équilibre, $\alpha_{\text{éq}}$.
- 4) Résoudre.

Exercice 4 : Obtention de la chaux vive

★★★

- ✓ Réaction en milieu hétérogène
- ✓ Rupture d'équilibre

La chaux vive, solide blanc de formule CaO , est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire modélisée par la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut, à 1100 K : $K^\circ = 0,358$.

Dans un récipient de volume $V = 10,0\text{ L}$, initialement vide, on introduit $n_0 = 10,0\text{ mmol}$ de calcaire à $T = 1100\text{ K}$ fixée.

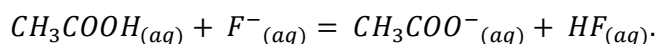
- 1) Calculer l'avancement ξ_{eq} correspondant à un état d'équilibre.
- 2) Calculer l'avancement maximal. Commenter et conclure.
- 3) Quelle quantité minimale de calcaire faut-il introduire pour que le système puisse atteindre l'équilibre ?

Exercice 5 : Réaction acido-basique

★★★

- ✓ Evolution spontanée
- ✓ Réaction en solution aqueuse
- ✓ Equilibre chimique

Considérons un système de volume constant évoluant selon la réaction d'équation bilan :



Sa constante d'équilibre à 25° C vaut $K^\circ = 10^{-1,6}$.

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

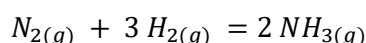
- 1) $[CH_3COOH_{(aq)}](0) = [F^-](0) = C = 0,1\text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[CH_3COO^-_{(aq)}](0) = [HF]_i = 0$.
- 2) $[CH_3COOH_{(aq)}](0) = [F^-](0) = [CH_3COO^-_{(aq)}](0) = [HF](0) = C = 0,1\text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Exercice 6 : Synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

★★★

- ✓ Réaction en phase gazeuse
- ✓ Equilibre chimique

L'ammoniac $NH_{3(g)}$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :



Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer. Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale P de 300 bar et à une température T de 723 K. La constante d'équilibre de la réaction à 723 K est $K^\circ = 2.8 \cdot 10^{-5}$.

- 1) Relier la constante d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.
- 2) En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de n_0 et de l'avancement ξ de la réaction.
- 3) On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'état final et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et de l'avancement final ξ_f .
- 4) Montrer alors que la constante d'équilibre peut s'écrire : $K^\circ = \frac{16\rho^2(2-\rho)^2P^{\circ 2}}{27(1-\rho)^4P^2}$
- 5) Calculer la valeur du rendement ρ dans les conditions de la synthèse.
- 6) Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier. Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?
- 7) Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse sachant que K° est une fonction décroissante de la température ? Justifier.
- 8) La synthèse industrielle s'effectue à 450°C, une température relativement élevée. Quelle peut-être, à votre avis, la raison de ce choix ?