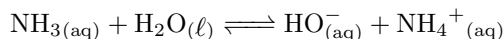


TD C1 : Description d'un système chimique, évolution vers un état d'équilibre**EX 1 – Solution aqueuse d'ammoniac**

▷ On dissout 0,1 mol d'ammoniac dans l'eau. Quand l'ammoniac se dissout dans l'eau, on observe l'établissement de l'équilibre suivant :

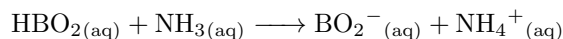


À 25°C, $K^\circ = 1,8 \times 10^{-5}$.

- Q 1.** Expliciter la constante d'équilibre K° en fonction des activités des constituants à l'équilibre puis de leur concentration à l'équilibre.
- Q 2.** En dressant un tableau d'avancement, déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces dissoutes.

EX 2 – Réaction acido-basique en solution aqueuse

▷ On considère la réaction en phase aqueuse de l'acide borique avec l'ammoniac. La constante d'équilibre de cette réaction vaut à 298 K : $K^\circ = 1,3$.



Les concentrations introduites dans la solution sont $[\text{HBO}_2]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{BO}_2^-]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Q 1.** Calculer le quotient réactionnel à l'instant initial.
- Q 2.** En déduire le sens d'évolution de la réaction.
- Q 3.** Réaliser un tableau d'avancement faisant apparaître les concentrations des constituants du système à l'instant initial et à un instant quelconque de la réaction en fonction de l'avancement volumique x de la réaction.
- Q 4.** Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des activités des constituants du système à l'équilibre.
- Q 5.** En déduire l'équation que vérifie l'avancement volumique x_{eq} .
- Q 6.** Résoudre cette équation et donner les valeurs des concentrations des constituants du système à l'équilibre.
- Q 7.** Comment peut-on qualifier la réaction de l'acide borique avec l'ammoniac ?

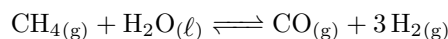
EX 3 – Réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse

▷ Dans un bécher, on mélange un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}, \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}, 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre de masse $m_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ g}$ et fil d'argent de masse $m_{\text{Ag}} = 0,5 \text{ g}$ bien décapés.

- Q 1.** Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions Ag^+ et le cuivre solide Cu avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- Q 2.** Calculer la valeur du quotient de réaction associé à l'équation précédente dans l'état initial du système. En déduire le sens de l'évolution spontanée du système.
Donnée : À 25°C, $K^\circ = 2,2 \times 10^{15}$.
- Q 3.** Déterminer la composition du système dans l'état de la transformation.
Données : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

EX 4 – Synthèse du dihydrogène

▷ Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en avant la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{\text{tot}} = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre $K^\circ = 15$. Initialement le système contient 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

- Q 1.** Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $P^\circ = 1$ bar.
- Q 2.** Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} et de $P^\circ = 1$ bar. Calculer la valeur de $Q_{r,i}$ dans l'état initial.
- Q 3.** Le système est-il à l'état thermodynamique ? Justifier la réponse.
- Q 4.** Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?
- ▷ Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.
- Q 5.** Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.
- Q 6.** Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, on ajoute de façon isotherme et isobare (= température et pression constantes), une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ultérieure du système ? Justifier.

EX 5 – Procédé de contact

▷ L'acide sulfurique est l'une des espèces chimiques aux multiples applications, et donc parmi les plus synthétisées au monde : on en produit près de 300 millions de tonnes par an. La voie de synthèse majoritaire repose sur une technique appelée procédé de contact, qui permet de réaliser la réaction en phase gazeuse :

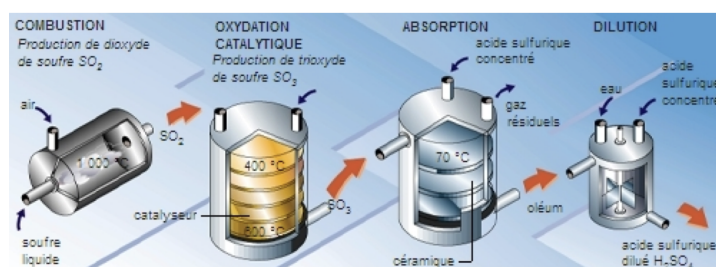
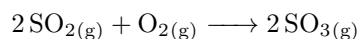


FIGURE 1 – Schéma de synthèse de l'acide sulfurique

La température du réacteur est d'environ 700 K, ce qui permet d'avoir une constante d'équilibre $K^\circ = 2 \times 10^5$ et une pression $P = 1,5$ bar. Le mélange réactionnel introduit dans le réacteur est approximativement équimolaire : on supposera partir d'une même quantité de matière n de SO_2 et de O_2 . On notera ξ l'avancement molaire de la réaction.

- Q 1.** Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- Q 2.** Exprimer la quantité de matière n_{gaz} de l'ensemble des gaz présents dans le réacteur à l'instant t en fonction de n et ξ .
- Q 3.** On définit le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 par le rapport de la quantité de matière de SO_3 à l'instant t sur la quantité de matière initiale de SO_2 . Déterminer l'expression littérale de α en fonction de n et ξ .
- Q 4.** Exprimer les pressions partielles des différentes espèces dans le mélange en fonction de α .
- Q 5.** Expliquer pour quelle raison on suppose la réaction quasi-totale. En déduire la valeur approchée de α , puis des pressions partielles à l'état final.
- Q 6.** Déterminer la composition finale du mélange une fois la transformation terminée.