

TD T2 : Etude thermodynamique des transformations chimiques

Données :

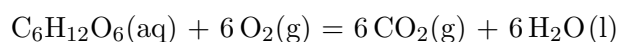
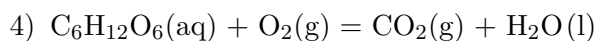
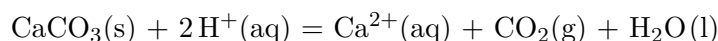
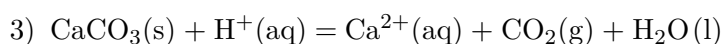
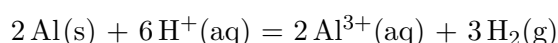
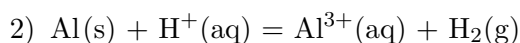
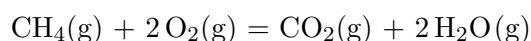
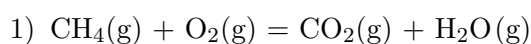
— Masses molaires atomiques :	Elément	H	C	O	S	Cl	Fe	Cu
	M (g · mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	32,1	35,5	55,8	64,0
— Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$							

Application directe du cours

Exercice 1: Equilibrer des réactions chimiques



Équilibrer les réactions chimiques suivantes :



Exercice 2: Tableau d'avancement et états initiaux



Pour chacune des réactions de l'exercice précédent, écrire le tableau d'avancement et proposer des conditions pour un état initial équimolaire en réactifs d'une part et un état initial stœchiométrique d'autre part.

1) On utilise comme variable l'avancement molaire car le système contient du gaz.

	$\text{CH}_4(\text{g})$	+	$2 \text{O}_2(\text{g})$	=	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	$n_{\text{CH}_4}^0$		$n_{\text{O}_2}^0$		$n_{\text{CO}_2}^0$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{O}_2}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0$
ξ	$n_{\text{CH}_4}^0 - \xi$		$n_{\text{O}_2}^0 - 2\xi$		$n_{\text{CO}_2}^0 + \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\xi$	$n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{O}_2}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0$
EF : ξ_f	$n_{\text{CH}_4}^0 - \xi_f$		$n_{\text{O}_2}^0 - 2\xi_f$		$n_{\text{CO}_2}^0 + \xi_f$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\xi_f$	$n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{O}_2}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0$

Pour l'état initial équimolaire, on peut proposer une mol de méthane et une mole de dioxygène. Pour l'état initial stœchiométrique, on peut proposer une mole de méthane pour deux moles de dioxygène.

2) On utilise comme variable l'avancement molaire car le système contient du gaz.

	$2 \text{Al}(\text{s})$	+	$6 \text{H}^+(\text{aq})$	=	$2 \text{Al}^{3+}(\text{aq})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	n_1		n_2		n_3		n_4	n_4
ξ	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - 6\xi$		$n_3 + 2\xi$		$n_4 + 3\xi$	$n_4 + 3\xi$
EF : ξ_f	$n_1 - 2\xi_f$		$n_2 - 6\xi_f$		$n_3 + 2\xi_f$		$n_4 + 3\xi_f$	$n_4 + 3\xi_f$

Pour l'état initial équimolaire, on peut proposer deux moles d'aluminium et une mole d'ion hydroxonium. Pour l'état initial stœchiométrique, on peut proposer deux moles d'aluminium pour six moles d'ion hydroxonium.

- 3) On utilise comme variable l'avancement molaire car le système contient du gaz.

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$+ 2\text{H}^+(\text{aq})$	$=$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$+ \text{CO}_2(\text{g})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	n_1	n_2		n_3	n_4	n_5	n_4
ξ	$n_1 - \xi$	$n_2 - 2\xi$		$n_3 + \xi$	$n_4 + \xi$	$n_5 + \xi$	
						$n_4 + \xi$	
						ξ	
EF : ξ_f	$n_1 - \xi_f$	$n_2 - 2\xi_f$		$n_3 + \xi_f$	$n_4 + \xi_f$	$n_5 + \xi_f$	
						ξ_f	
						$n_4 + \xi_f$	
						ξ_f	

Pour l'état initial équimolaire, on peut proposer cinq moles de carbonate de calcium et cinq moles d'ion hydroxonium. Pour l'état initial stœchiométrique, on peut proposer deux moles de carbonate de calcium pour quatre moles d'ion hydroxonium.

- 4) On utilise comme variable l'avancement molaire car le système contient du gaz.

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$	$+ 6\text{O}_2(\text{g})$	$=$	$6\text{CO}_2(\text{g})$	$+ 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	n_1	n_2		n_3	n_4	$n_2 + n_3 + n_4$
ξ	$n_1 - \xi$	$n_2 - 6\xi$		$n_3 + 6\xi$	$n_4 + 6\xi$	$n_2 + n_3 + n_4 + 6\xi$
EF : ξ_f	$n_1 - \xi_f$	$n_2 - 6\xi_f$		$n_3 + 6\xi_f$	$n_4 + 6\xi_f$	$n_2 + n_3 + n_4 + 6\xi_f$

Pour l'état initial équimolaire, on peut proposer trois moles de glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ et trois moles de dioxygène. Pour l'état initial stœchiométrique, on peut proposer quatre moles de glucose pour vingt-quatre moles de dioxygène.

Exercice 3: Écriture de réaction et de quotients de réactions



Vérifier que les équations de réaction chimique suivantes sont équilibrées, si besoin les corriger, et donner les quotients de réaction associés d'abord en fonction des activités, puis en fonction des concentrations ou pressions partielles adéquates.

- 1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

La réaction est déjà équilibrée :



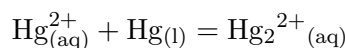
Le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{a_{\text{CO}_2} \times a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

$$= \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^o}$$

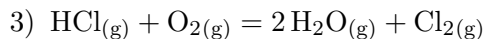
- 2) $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$

La réaction est :

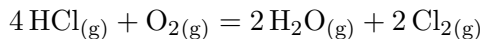


Le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Hg}^{2+}} \times a_{\text{Hg}}} \\ = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

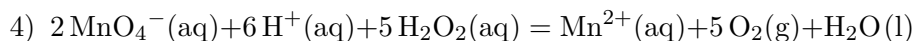


La réaction est :

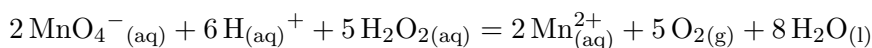


Le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Cl}_2}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} \times a_{\text{HCl}}^4} \\ = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \times P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times P^o}{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{HCl}}^4}$$



La réaction est :



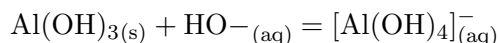
Le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 \times a_{\text{O}_2}^5 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^8}{a_{\text{MnO}_4^{-}}^2 \times a_{\text{H}^{+}}^6 \times a_{\text{H}_2\text{O}_2}^5} \\ = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \times P_{\text{O}_2}^5 \times 1^8 \times C^{o11}}{[\text{MnO}_4^{-}]^2 \times [\text{H}^{+}]^6 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^5 \times P^{o5}} \\ = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \times P_{\text{O}_2}^5 \times C^{o11}}{[\text{MnO}_4^{-}]^2 \times [\text{H}^{+}]^6 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^5 \times P^{o5}}$$

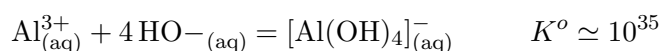
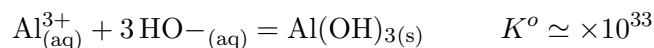
Exercice 4: Étude d'hydroxydes d'aluminium



Déterminer la constante de la réaction :



On donne :



On remarque que : (1) + (2) = (3). On en déduit donc :

$$K_3^o = K_1^o \times K_2^o$$

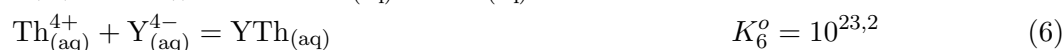
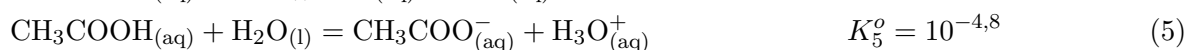
D'où :

$$K_1^o = \frac{K_3^o}{K_2^o} \simeq 10^2$$

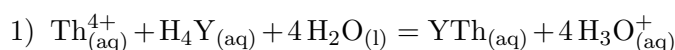
Exercice 5: Combinaisons de réactions



On note H_4Y un tétraacide et on donne les équilibres suivants :



Déterminer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

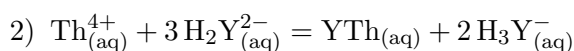


On remarque que :

$$(a) = (6) + (4) + (3) + (2) + (1)$$

On en déduit donc :

$$K_a^o = K_6^o K_4^o K_3^o K_2^o K_1^o = 10^2$$

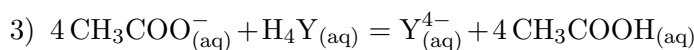


On remarque que :

$$(b) = (6) + (4) + (3) - 2 \cdot (2)$$

On en déduit donc :

$$K_b^o = \frac{K_6^o K_4^o K_3^o}{K_2^{o2}} = 10^{12,1}$$

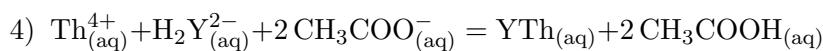


On remarque que :

$$(c) = (4) + (3) + (2) + (1) - 4 \cdot (5)$$

On en déduit donc :

$$K_c^o = \frac{K_4^o K_3^o K_2^o K_1^o}{K_5^{o4}} = 10^{-2}$$



On remarque que :

$$(d) = (6) + (3) + (4) - 2 \cdot (5)$$

On en déduit donc :

$$K_d^o = \frac{K_6^o K_3^o K_4^o}{K_5^{o2}} = 10^{16,3}$$

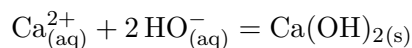
Réponses : $K_a^o = 10^2$; $K_b^o = 10^{12,1}$; $K_c^o = 10^{-2}$; $K_d^o = 10^{16,3}$

Exercice 6: Précipitation du dihydroxyde de calcium



Déterminer la composition de l'état final de la précipitation du dihydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenue par mélange de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$) à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 6 mL d'une solution aqueuse d'ions hydroxydes de sodium (HO^-, Na^+) HO^- à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique que la constante de réaction vaut environ $K = 10^6$ à 25°C .

On commence par écrire l'équation de la réaction :



Déterminons les quantités initiales en réactif :

$$n_{i,\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}]V_1 = 20 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,05 \text{ mmol}$$

$$n_{i,\text{HO}^{-}} = [\text{HO}^{-}]V_2 = 6 \cdot 10^{-3} \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 0,12 \text{ mmol}$$

La réaction est considérée comme quantitative. On applique donc la méthode du réactif limitant pour trouver l'état final qui est qualifié de maximal. On peut dessiner le tableau d'avancement ou bien directement utiliser la définition de l'avancement :

Ca²⁺ limitant : $\xi_{\max} = \frac{n_{i,\text{Ca}^{2+}}}{\nu_{\text{Ca}^{2+}}} = 0,05 \text{ mmol}$

HO⁻ limitant : $\xi_{\max} = \frac{n_{i,\text{HO}^{-}}}{\nu_{\text{HO}^{-}}} = 0,06 \text{ mmol}$

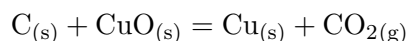
On en conclut alors que ce sont les ions calcium qui sont limitants. On a alors l'état final :

EF	Ca ²⁺	HO ⁻	Ca(OH) ₂
n (mmol)	0	0.02	0.05

Exercice 7: Réduction de l'oxyde de cuivre par le carbone



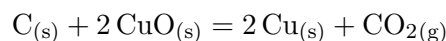
On donne l'équation non équilibrée de la réaction chimique :



Cette réaction est considérée comme totale.

- 1) Equilibrer cette réaction avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour le carbone.

On obtient :



- 2) On fait réagir 3,0 g de carbone et 34,0 g d'oxyde de cuivre.

- a) Déterminer les quantités de matière des espèces présentes à l'état initial.

On a pour le carbone :

$$n_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = \frac{3}{12} = 0,25 \text{ mol}$$

Et pour l'oxyde de cuivre :

$$n_{\text{CuO}} = \frac{m_{\text{CuO}}}{M_{\text{CuO}}} = \frac{34}{64 + 16} = 0,425 \text{ mol}$$

- b) Déterminer la composition de l'état final.

On établit le tableau d'avancement :

	C _(s)	+	2 CuO _(s)	=	2 Cu _(s)	+	CO _{2(g)}	n _{tot,gaz}
EI	n _C ^o		n _{CuO} ^o		0		0	0
En cours : ξ	n _C ^o - ξ		n _{CuO} ^o - 2ξ		2ξ		ξ	ξ
EF : ξ _{max}	n _C ^o - ξ _{max}		n _{CuO} ^o - 2ξ _{max}		2ξ _{max}		ξ _{max}	ξ _{max}

On peut donc en déduire que le réactif limitant est l'oxyde de cuivre. On a donc :

$$\xi_{\max} = \frac{n_{\text{CuO}}^{\text{o}}}{2} = 0,212 \text{ mol}$$

On peut alors déterminer la quantité de matière de chacune des espèces :

Espèce	C	CuO	Cu	CO ₂
n (mol)	0,038	0	0,425	0,212

- c) Déterminer le volume de CO₂ produit sous 1 bar à 300°C.

On applique la loi des gaz parfaits :

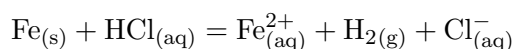
$$V_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}RT}{P} = \frac{0,212 \times 8,314 \times 574}{10^5} = 10,1 \text{ L}$$

Réponses : $\xi_{\text{max}} = 0,212 \text{ mol}$; $V_{\text{CO}_2} = 10,1 \text{ L}$

Exercice 8: Réaction du fer avec l'acide chlorhydrique

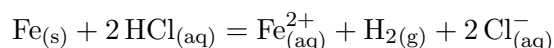


On plonge 3,20 g de paille de fer dans 100 mL d'acide chlorhydrique HCl à 1 mol · L⁻¹. Le tout est dans un ballon fermé de 500 mL et sous 1 bar d'air au début de la réaction. On donne le bilan suivant, non équilibré :



Cette réaction est supposée quantitative et se déroule à 25°C maintenus constants.

- 1) Équilibrer l'équation de la réaction en utilisant le coefficient stœchiométrique de 1 pour le fer solide.



- 2) Déterminer l'état final en précisant :

- La masse de fer restant, s'il y en a.
- La concentration de l'acide chlorhydrique restant, s'il y en a.
- La pression finale dans le ballon.

On peut établir le tableau d'avancement :

	Fe _(s)	+	2 HCl _(aq)	=	Fe _(aq) ²⁺	+	H _{2(g)}	+	2 Cl _(aq) ⁻	n _{tot,gaz}
EI	n _{Fe} ^o		n _{HCl} ^o		0		0		0	0
En cours : ξ	n _{Fe} ^o - ξ		n _{HCl} ^o - 2ξ		ξ		ξ		2ξ	2ξ
EF : ξ _{max}	n _{Fe} ^o - ξ _f		n _{HCl} ^o - 2ξ _{max}		ξ _{max}		ξ _{max}		2ξ _{max}	ξ _{max}

Afin de déterminer le réactif limitant, on doit établir la quantité initiale de chaque réactif :

$$n_{\text{Fe}}^{\text{o}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{3,20}{55,8} = 0,0573 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}}^{\text{o}} = [\text{HCl}] \times V = 0,100 \text{ mol}$$

On peut alors en déduire que c'est l'acide chlorhydrique qui est limitant avec :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{HCl}}^{\text{o}}}{2} = 0,050 \text{ mol}$$

On peut donc calculer les quantités de matière des espèces à l'état final :

Espèce	Fe	HCl	Fe ²⁺	H ₂	Cl ⁻
n (mol)	0,0073	0	0,050	0,050	0,100

Ainsi, la masse de fer restante vaut :

$$m_{f,\text{Fe}} = n_{f,\text{Fe}} \times M_{\text{Fe}} = 0,407 \text{ g}$$

Pour calculer la pression, on considère qu'il n'y a pas eu variation du volume de gaz. Ce volume de gaz est le volume du réacteur sans compter la solution. On a donc :

$$V_{\text{gaz}} = 400 \text{ mL}$$

La pression finale est celle du début plus celle due au dihydrogène :

$$P_f = P_i + P_{\text{H}_2}$$

Or on peut appliquer la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V_{\text{gaz}}} = \frac{0,05 \times 8,314 \times 298}{400 \times 10^{-6}} = 1,98 \text{ bar}$$

On a donc :

$$P_f = 1 + 1,98 = 2,98 \text{ bar}$$

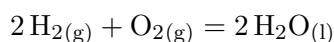
Réponses : $\xi_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}$; $P_f = 2,98 \text{ bar}$

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 9: Synthèse de l'eau



Un réacteur de volume constant égal à 1,00 L et isotherme à 20,0°C contient un mélange équimolaire d'air (79% de N₂ et 21% de O₂) et de dihydrogène sous une pression totale de 1,00 bar. Il se produit la réaction :



On mesure à l'état final une pression de 0,685 bar.

- 1) Déterminer la composition du mélange gazeux à l'état initial.

Déterminons la quantité totale de gaz initiale :

$$n_{o,tot} = \frac{P_i V}{RT} = \frac{10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 293} = 41,1 \text{ mmol}$$

C'est un mélange équimolaire d'air et de dihydrogène. Il y a donc :

$$n_{o,\text{H}_2} = n_{o,\text{Air}} = 20,55 \text{ mmol}$$

Connaissant la composition de l'air (79% de diazote et 21 % de dioxygène) on a finalement :

$$n_{o,\text{H}_2} = 20,55 \text{ mmol}$$

$$n_{o,\text{N}_2} = 16,2 \text{ mmol}$$

$$n_{o,\text{O}_2} = 4,32 \text{ mmol}$$

- 2) Déterminer la composition du système à l'état final.

On peut dresser le tableau d'avancement :

	2 H _{2(g)}	+	O _{2(g)}	=	2 H ₂ O _(l)	$n_{\text{tot,gaz}}$
EI	n_{o,H_2}		n_{o,O_2}		0	$n_{o,\text{H}_2} + n_{o,\text{O}_2} + n_{o,\text{N}_2}$
En cours : ξ	$n_{o,\text{H}_2} - 2\xi$		$n_{o,\text{O}_2} - \xi$		2ξ	$n_{o,\text{O}_2} + n_{o,\text{H}_2} + n_{o,\text{N}_2} - 3\xi$
EF : ξ_f	$n_{o,\text{H}_2} - 2\xi_f$		$n_{o,\text{O}_2} - \xi_f$		$2\xi_f$	$n_{o,\text{O}_2} + n_{o,\text{H}_2} + n_{o,\text{N}_2} - 3\xi_f$

Grâce à la pression finale, on peut calculer la quantité de matière de gaz à l'état final :

$$n_{f,tot} = \frac{P_f V}{RT} = \frac{0,685 \times 10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 293} = 28,1 \text{ mmol}$$

Or on a :

$$n_{f,tot} = n_{o,O_2} + n_{o,H_2} + n_{o,N_2} - 3\xi_f$$

On en déduit :

$$\xi_f = \frac{n_{o,O_2} + n_{o,H_2} + n_{o,N_2} - n_{f,tot}}{3} = 4,33 \text{ mmol}$$

On a donc la composition finale :

Entité	O ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
n (mmol)	0	13,0	8,66	16,2

- 3) Justifier alors que la réaction est quantitative.

On observe bien la disparition quasi totale d'un réactif, le dioxygène.

Réponses : $\xi_f = 4,33 \text{ mmol}$

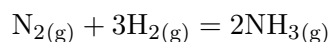
Exercice 10: Obtention de l'ammoniac



On étudie le procédé Haber qui fait réagir du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux pour former de l'ammoniac gazeux (NH₃). On indique que la constante de réaction vaut $K = 4,3 \cdot 10^{-3}$. La réaction est exothermique mais se déroule à température constante.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction.

On commence par donner l'équation de la réaction :



- 2) Dresser le tableau d'avancement.

On peut alors dresser le tableau d'avancement :

	N _{2(g)}	+	3H _{2(g)}	=	2NH _{3(g)}	$n_{tot,gaz}$
EI	n_{i,N_2}		n_{i,H_2}		0	$n_{i,N_2} + n_{i,H_2}$
En cours : ξ	$n_{i,N_2} - \xi$		$n_{i,H_2} - 3\xi$		2ξ	$n_{i,N_2} + n_{i,H_2} - 2\xi$
EF : ξ_f	$n_{i,N_2} - \xi_f$		$n_{i,H_2} - 3\xi_f$		$2\xi_f$	$n_{i,N_2} + n_{i,H_2} - 2\xi_f$

- 3) On introduit au début 0,25 moles de dihydrogène et 0,10 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar. Déterminer la composition de l'état d'équilibre.

Au vu de la valeur de la constante de réaction, il s'agit d'une réaction équilibrée. On suppose alors que l'état final est un état d'équilibre. Pour appliquer la méthode, on doit alors écrire le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \times a_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2 \times P^{o2}}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

On peut exprimer la pression partielle :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \times P_{tot}$$

On a donc :

$$Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \times n_{\text{tot}}^2 \times P^{o2}}{n_{\text{N}_2} \times n_{\text{H}_2}^3 \times P_{\text{tot}}^2}$$

$$= \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{i,\text{N}_2} + n_{i,\text{H}_2} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i,\text{N}_2} - \xi_f) \times (n_{i,\text{H}_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{\text{tot}}^2}$$

On peut alors écrire la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_r = \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{i,\text{N}_2} + n_{i,\text{H}_2} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i,\text{N}_2} - \xi_f) \times (n_{i,\text{H}_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{\text{tot}}^2}$$

Il suffit alors de faire résoudre ce polynôme par la calculatrice. On obtient $x_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol.
On a donc l'état final :

EF	N ₂	H ₂	NH ₃
n (mmol)	96,2	89,5	7,0

On valide alors l'état final au vu des quantités de matière.

Réponses : $\xi_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol

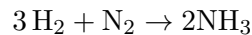
Exercice 11: Obtention de l'ammoniac (bis)



On étudie le procédé Haber qui fait réagir du diazote et du dihydrogène pour former de l'ammoniac (NH₃). On part d'un mélange de 1 mole de N₂ et 1 mole de H₂. Initialement, la pression est de 35 bar. A l'équilibre on obtient 0,16 mole de NH₃, la pression totale est de 25 bar.

1) Écrire l'équation de la réaction.

La réaction est :



2) Calculer les pressions partielles initiales et à l'équilibre.

État initial : Il y a autant de diazote que de dihydrogène. On a donc :

$$x_{\text{N}_2,i} = 0,5$$

$$x_{\text{H}_2,i} = 0,5$$

On peut alors appliquer la formule :

$$P_{\text{N}_2,i} = x_{\text{N}_2,i} \times P_{\text{tot},i} = 0,5 \times 35 = 17,5 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2,i} = x_{\text{H}_2,i} \times P_{\text{tot},i} = 0,5 \times 35 = 17,5 \text{ bar}$$

A l'équilibre : On calcule les quantités de matière :

$$n_{\text{NH}_3,f} = 0,16 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2,f} = n_{\text{N}_2}^o - \frac{n_{\text{NH}_3,f}}{2} = 1 - 0,08 = 0,92 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2,f} = n_{\text{H}_2}^o - 3 \frac{n_{\text{NH}_3,f}}{2} = 1 - 0,24 = 0,76 \text{ mol}$$

On peut donc déterminer les fractions molaires :

$$x_{\text{NH}_3,f} = \frac{n_{\text{NH}_3,f}}{n_{\text{tot},f}} = \frac{0,16}{0,16 + 0,92 + 0,76} = 0,087$$

$$x_{\text{N}_2,f} = \frac{n_{\text{N}_2,f}}{n_{\text{tot},f}} = \frac{0,92}{0,16 + 0,92 + 0,76} = 0,50$$

$$x_{\text{H}_2,f} = \frac{n_{\text{H}_2,f}}{n_{\text{tot},f}} = \frac{0,76}{0,16 + 0,92 + 0,76} = 0,41$$

On obtient donc les pressions partielles :

$$P_{\text{NH}_3,f} = x_{\text{NH}_3,f} \times P_{\text{tot},f} = 0,087 \times 25 = 2,2 \text{ bar}$$

$$P_{\text{N}_2,f} = x_{\text{N}_2,f} \times P_{\text{tot},f} = 0,50 \times 25 = 13 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2,f} = x_{\text{H}_2,f} \times P_{\text{tot},f} = 0,41 \times 25 = 10 \text{ bar}$$

3) En déduire la valeur de la constante de réaction.

On peut écrire à tout moment :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \times a_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2 \times P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} \end{aligned}$$

En particulier, on peut écrire la loi d'action des masses :

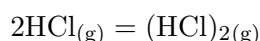
$$\begin{aligned} K^o &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{P_{\text{NH}_3,f}^2 \times P^{\circ 2}}{P_{\text{N}_2,f} \times P_{\text{H}_2,f}^3} \\ &= \frac{2,2^2 \times 1^2}{13 \times 10^3} \\ &= 4,0 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Réponse : $K^o = 4,0 \times 10^{-4}$

Exercice 12: Dimérisation en phase gaz



On étudie l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène en phase gaz dont l'équation est donnée ci-dessous :



1) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction en considérant initialement que du chlorure d'hydrogène.

	2HCl	=	(HCl) ₂	$n_{\text{tot},\text{gaz}}$
Etat initial	n_{HCl}^o		0	n_{HCl}^o
En cours : ξ	$n_{\text{HCl}}^o - 2\xi$		ξ	$n_{\text{HCl}}^o - \xi$
Etat final : ξ_f	$n_{\text{HCl}}^o - 2\xi_f$		ξ_f	$n_{\text{HCl}}^o - \xi_f$

2) Que peut-on dire sur le quotient réactionnel à l'état initial? En déduire le sens d'évolution de la réaction.

L'expression du quotient réactionnel est :

$$Q_r = \frac{a_{(\text{HCl})_2}}{a_{\text{HCl}}^2} \simeq \frac{\frac{P_{(\text{HCl})_2}}{P^o}}{\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P^o{}^2}} = \frac{P_{(\text{HCl})_2} \times P^o}{P_{\text{HCl}}^2}$$

A l'état initial le quotient de réaction est donc nul. La réaction va se dérouler dans le sens direct.

- 3) Donner une relation entre la constante d'équilibre, les pressions partielles des constituants à l'équilibre ainsi que la pression standard.

A l'équilibre on peut appliquer la loi d'action de masses :

$$Q_r^{eq} = K^o$$

On a donc :

$$K^o = \frac{P_{(\text{HCl})_2,eq} \times P^o}{P_{\text{HCl},eq}^2}$$

- 4) Exprimer la constante thermodynamique de réaction en fonction de l'avancement et des autres grandeurs nécessaires.

On exprime les deux pressions partielles :

$$P_{(\text{HCl})_2,eq} = \frac{n_{(\text{HCl})_2,eq}}{n_{tot,gaz,eq}} \times P_f = \frac{\xi_f}{n_{\text{HCl}}^o - \xi_f} \times P_f$$

$$P_{\text{HCl},eq} = \frac{n_{\text{HCl},eq}}{n_{tot,gaz,eq}} \times P_f = \frac{n_{\text{HCl}}^o - 2\xi_f}{n_{\text{HCl}}^o - \xi_f} \times P_f$$

On obtient donc finalement :

$$\begin{aligned} K^o &= \frac{\frac{\xi_f}{n_{\text{HCl}}^o - \xi_f} \times P_f \times P^o}{\left(\frac{n_{\text{HCl}}^o - 2\xi_f}{n_{\text{HCl}}^o - \xi_f} \times P_f \right)^2} \\ &= \frac{\xi_f \times (n_{\text{HCl}}^o - \xi_f) \times P^o}{(n_{\text{HCl}}^o - 2\xi_f)^2 \times P_f} \end{aligned}$$

- 5) Dans quel sens évolue la réaction si la pression est augmentée à température constante ?

On rappelle :

$$Q_{r,f} = \frac{\xi_f \times (n_{\text{HCl}}^o - \xi_f) \times P^o}{(n_{\text{HCl}}^o - 2\xi_f)^2 \times P_f}$$

Ainsi augmenter la pression diminue le quotient de réaction. Par rapport à l'état d'équilibre de référence, augmenter la pression diminue donc le quotient de réaction. L'équilibre est donc déplacé en sens direct.

Exercice 13: Etude du béton



- 1) On étudie l'hydroxyde de calcium une des espèces utilisées dans la composition du béton. La réaction de dissolution dans l'eau est :



On introduit de l'hydroxyde de calcium en excès dans 500 mL l'eau. Calculer la quantité dissoute de dioxyde de calcium une fois le système à l'équilibre.

On écrit le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{Ca(OH)}_2}} \simeq \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}{C^{\text{o}3}}$$

A l'équilibre on peut écrire la loi d'action des masses :

$$Q_r^{\text{eq}} = K^{\text{o}}$$

On a donc :

$$K^{\text{o}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2}{C^{\text{o}3}}$$

D'après l'équation de réaction, en notant x l'avancement volumique de réaction, on a :

$$[\text{HO}^-] = 2x$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = x$$

Finalement :

$$K^{\text{o}} = \frac{x \times (2x)^2}{C^{\text{o}3}} = \frac{4x^3}{C^{\text{o}3}}$$

On en déduit :

$$x = \sqrt[3]{\frac{K^{\text{o}}}{4}} = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

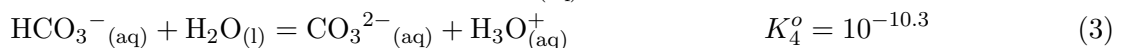
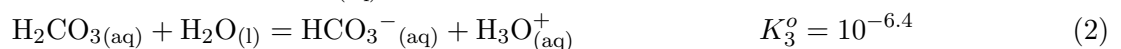
$$[\text{HO}^-] = 2,32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi, la quantité de dioxyde de calcium dissoute vaut :

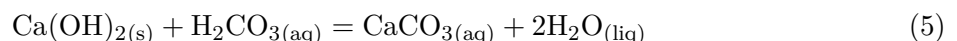
$$n_{\text{dissout}} = x \times V = 0,58 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- 2) Dans certains cas, la pollution urbaine associée à l'humidité entraîne la carbonatation du béton. Pour cela, le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau pour former les ions dihydrogénocarbonates $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$. Ces ions peuvent ensuite réagir avec le dihydroxyde de calcium solide pour former du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$. On donne les réactions suivantes :



Écrire l'équation de réaction de carbonatation du béton et calculer sa constante de réaction.

D'après l'énoncé on forme $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ à partir de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ et de $\text{Ca(OH)}_{2(\text{s})}$. On peut donc équilibrer la réaction :



On observe donc :

$$(6) = (1) + (3) + (4) - 2 \cdot (5) - (2)$$

On a donc :

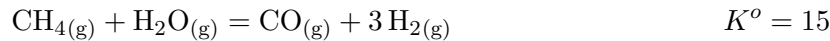
$$K_6^{\text{o}} = \frac{K_1^{\text{o}} \times K_3^{\text{o}} \times K_4^{\text{o}}}{K_5^{\text{o}2} \times K_2^{\text{o}}} = \frac{10^{-5,2} \times 10^{-6,4} \times 10^{-10,3}}{10^{2 \times (-14)} \times 10^{-8,4}} = 10^{14,5}$$

Réponse : $x = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_6^{\text{o}} = 10^{14,5}$

Exercice 14: Réformage du méthane



On étudie le réformage humide du méthane, c'est-à-dire l'oxydation ménagée du méthane (CH_4) par de l'eau gazeuse en monoxyde de carbone (CO). On produit également du dihydrogène. La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. L'équation chimique associée à la transformation est la suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. Cette réaction est endothermique.

- 1) Commenter la valeur de la constante thermodynamique de réaction.

La constante thermodynamique de réaction est comprise entre 10^{-4} et 10^4 donc la réaction est équilibrée.

- 2) Exprimer le quotient d'équilibre en fonction des pressions partielles à tout instant.

On a par définition :

$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2}^3 \times a_{\text{CO}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{CH}_4}} \simeq \frac{P_{\text{H}_2}^3 \times P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CH}_4} \times P^{o2}}$$

- 3) Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction.

	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	=	$\text{CO}_{(g)}$	+	$3\text{H}_{2(g)}$	$n_{\text{tot}, \text{gaz}}$
EI	$n_{\text{CH}_4}^o$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o$		0		0	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o$
En cours : ξ	$n_{\text{CH}_4}^o - \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi$		ξ		3ξ	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi$
EF : ξ_f	$n_{\text{CH}_4}^o - \xi_f$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi_f$		ξ_f		$3\xi_f$	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi_f$

- 4) On introduit 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

- a) Déterminer les pressions partielles à l'état initial.

On peut calculer les pressions partielles :

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{10}{60} \times 10 = 1,7 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{30}{60} \times 10 = 5,0 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{5}{60} \times 10 = 0,83 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{15}{60} \times 10 = 2,5 \text{ bar}$$

- b) Prévoir si le système est à l'équilibre thermodynamique, sinon prévoir le sens d'évolution de la réaction.

On peut alors faire l'application numérique :

$$Q_{r,i} = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CH}_4} \times P^{o2}} = \frac{0,83 \times 2,5^3}{5,0 \times 1,7} = 1,5$$

On constate que $Q_{r,i} < K^\circ$ donc le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et la réaction évolue en sens direct.

- 5) On considère un nouvel état initial pour lequel on introduit 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.

- a) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Une autre expression du quotient réactionnel peut être trouvée en appliquant directement les définitions des pressions partielles :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2}^3 \times n_{\text{CO}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CH}_4} \times n_{\text{tot}}^2} \times \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{\circ 2}}$$

On a donc :

$$Q_r = \frac{(3\xi)^3 \times \xi}{(n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \xi) \times (n_{\text{CH}_4}^{\circ} - \xi) \times (n_{\text{CH}_4}^{\circ} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2\xi_f)^2} \times \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{\circ 2}}$$

Il suffit donc de résoudre cette équation du 2nd degré et on trouve $\xi_f = 3,6$ mol. On a donc à l'état final :

CH₄ : 6,4 mol

H₂O : 6,4 mol

CO : 3,6 mol

H₂ : 10,8 mol

- b) Si on ajoute à l'état d'équilibre précédemment calculé 1 mole de monoxyde de carbone sans changer la pression et la température, que va-t-il se passer ? Justifier.

On calcule à nouveau le quotient de réaction et on trouve 17,8. C'est supérieur à la constante de réaction donc la réaction va se dérouler dans le sens précédent.

- c) Doit-on chauffer ou refroidir pour favoriser la réaction ?

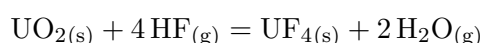
La réaction est endothermique donc la constante de réaction est une fonction croissante de la température. Ainsi, si on veut favoriser la réaction, il faut augmenter la constante de réaction et donc augmenter la température.

Réponses : $Q_{r,i} = 1,5$; $\xi_f = 3,6$ mol

Exercice 15: Fluoration du dioxyde d'uranium



On étudie la réaction suivante :



La température est maintenue à 700 K, la pression à 1 bar et la constante de réaction à cette température vaut $K^{\circ} = 6,8 \times 10^4$. Les solides ne se mélangent pas. La réaction est exothermique.

- 1) Exprimer l'activité de chacun des constituants en fonction des grandeurs nécessaires.

L'activité de tous les solides est égale à 1. Il n'y a donc que l'activité des gaz que l'on peut exprimer sous l'hypothèse des gaz parfaits :

$$a_{\text{HF}} \simeq \frac{P_{\text{HF}}}{P^{\circ}}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}}$$

- 2) On introduit 1,0 mol de chaque constituant. Prédire le sens d'évolution de la réaction. Que remarque-t-on ?

On peut écrire le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{\text{UF}_4} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{UO}_2} \times a_{\text{HF}}^4} \simeq \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times P^{\circ 2}}{P_{\text{HF}}^4}$$

Or on peut exprimer les pressions partielles :

$$P_{\text{HF}} = \frac{n_{\text{HF}}}{n_{\text{tot}}} \times P_{\text{tot}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}} \times P_{\text{tot}}$$

On a donc une autre expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times n_{\text{tot}}^2 \times P^{o2}}{n_{\text{HF}}^4 \times P_{\text{tot}}^2}$$

On peut donc le calculer avec les données de l'énoncé pour l'instant initial :

$$Q_r^i = 4$$

On constate que $Q_r^i < K^o$ donc la réaction a lieu dans le sens direct. C'était attendu au vu de la valeur de la constante de réaction. On remarque que la quantité de solide n'influe absolument pas sur le sens de la réaction.

3) On introduit 1,0 mol de dioxyde d'uranium et 1,0 mol de fluorure d'hydrogène.

a) Déterminer l'état final en approximant la réaction à une réaction quantitative.

On commence par dresser le tableau d'avancement :

	$\text{UO}_{2(s)}$	+	$4\text{HF}_{(g)}$	=	$\text{UF}_{4(s)}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$n_{\text{tot}, \text{gaz}}$
EI	$n_{\text{UO}_2}^o$		n_{HF}^o		0		0	n_{HF}^o
En cours : ξ	$n_{\text{UO}_2}^o - \xi$		$n_{\text{HF}}^o - 4\xi$		ξ		2ξ	$n_{\text{HF}}^o - 2\xi$
EF : ξ_{max}	$n_{\text{UO}_2}^o - \xi_{\text{max}}$		$n_{\text{HF}}^o - 4\xi_{\text{max}}$		ξ_{max}		$2\xi_{\text{max}}$	$n_{\text{HF}}^o - 2\xi_{\text{max}}$

Si on suppose la réaction comme quantitative, on peut alors avoir épuisement de $\text{UO}_{2(s)}$ ou de $\text{HF}_{(g)}$:

$\text{UO}_2(s)$: $n_{\text{UO}_2}^o - \xi_{\text{max}} = 0$ donc $\xi_{\text{max}} = 1$ mol.

$\text{HF}_{(g)}$: $n_{\text{HF}}^o - 4\xi_{\text{max}} = 0$ donc $\xi_{\text{max}} = 0,25$ mol

On ne peut accepter que le plus petit des deux avancements maximaux calculés, on a donc $\xi_{\text{max}} = 0,25$ mol. Finalement on peut déterminer la composition finale :

UO_2 : 0,75 mol

HF : 0 mol

UF_4 : 0,25 mol

H_2O : 0,5 mol

b) Déterminer l'état final de manière plus précise.

On écrit la loi d'action des masses :

$$Q_r = K^o$$

Dans le cas présent elle s'exprime :

$$K^o = Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times n_{\text{tot}}^2 \times P^{o2}}{n_{\text{HF}}^4 \times P_{\text{tot}}^2}$$

Or dans les conditions présentées, $P_{\text{tot}} = P^o$, on a donc :

$$K^o = \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{\text{HF}}^o - 2\xi_f)^2}{(n_{\text{HF}}^o - 4\xi_f)^4}$$

On fait résoudre cette équation par la calculatrice et on trouve $\xi_f = 0,24$ mol. On retrouve quasiment le même résultat et le même état final :

UO₂ : 0,76 mol

HF : 0,04 mol

UF₄ : 0,24 mol

H₂O : 0,48 mol

c) Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre pour chacune des modifications suivantes :

i. On introduit au début davantage de dioxyde d'uranium, à température et pression constante.

On compare par rapport à l'équilibre de référence déjà calculé. On utilise également le fait que l'avancement soit une fonction d'état et donc que l'on peut considérer qu'ajouter un surplus de dioxyde d'uranium à l'état initial revient au même qu'ajouter le même surplus mais à l'équilibre de référence. Ainsi, à l'équilibre il y aura davantage de dioxyde d'uranium, qui est un réactif. Cependant, comme c'est un solide, sa quantité ne modifie par le quotient de réaction. Ainsi, l'équilibre n'est pas modifié.

ii. On introduit davantage de fluorure d'hydrogène, à température et pression constante.

On raisonne de même qu'à la question précédente. Ainsi, à l'équilibre, il y aura davantage de difluor, qui est un réactif. Le quotient de réaction en sera diminué car il dépend de la pression partielle en difluor. Comme la constante de réaction n'est pas modifiée, l'équilibre sera déplacé en sens direct.

iii. On introduit initialement de l'eau, à température et pression constante.

Toujours par comparaison avec l'équilibre de référence, il y aura davantage d'eau à cet état d'équilibre, qui est un produit. Le quotient de réaction en sera augmenté car il dépend de la pression partielle en eau. Comme la constante de réaction n'est pas modifiée, l'équilibre sera déplacé en sens indirect.

iv. On introduit initialement du tétrafluorure d'uranium, à température et pression constante.

En comparaison à l'état d'équilibre de référence, il y aura davantage de tétrafluorure d'uranium, qui est un produit. Cependant, comme c'est un solide, sa quantité ne modifie par le quotient de réaction. Ainsi, l'équilibre n'est pas modifié.

v. On augmente la température à pression constante.

La réaction est exothermique donc la constante de réaction est une fonction décroissante de la température. Ainsi, augmenter la température diminue la constante de réaction et donc l'équilibre est déplacé en sens indirect.

vi. On augmente la pression à température constante.

Cela ne modifie pas la constante de réaction. On rappelle :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times n_{\text{tot}}^2 \times P^{o2}}{n_{\text{HF}}^4 \times P_{\text{tot}}^2}$$

Ainsi, augmenter la pression diminue le quotient de réaction et donc déplace la réaction en sens direct vis à vis de l'état d'équilibre de référence.

4) On introduit 0,10 mol de dioxyde d'uranium et 1,0 mol de fluorure d'hydrogène. Déterminer l'état final.

Rien ne change de la résolution à la question précédente puisque la quantité de solide n'intervient pas. On trouve donc $\xi_f = 0,24$ mol. En calculant l'état final, on se rend compte que la quantité de UO_2 devient négative. Ce n'est pas possible. Ce réactif limite alors la réaction qui n'aboutit pas à un état d'équilibre. Elle est totale. On a donc $\xi_{max} = 0,1$ mol avec l'état final suivant :

UO_2 : 0 mol

HF : 0,6 mol

UF_4 : 0,1 mol

H_2O : 0,2 mol

Réponses : $\xi_{max} = 0,25$ mol ; $\xi_f = 0,24$ mol ; $\xi_{max} = 0,1$ mol

Exercice 16: Oxydation du soufre

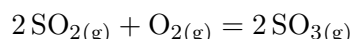


On étudie l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène sous 1 bar. L'état initial est un mélange stœchiométrique des deux réactifs à l'état gazeux. On utilise V_2O_5 comme catalyseur. On étudie cette réaction en fonction du taux d'avancement τ .

On réalise cette transformation à deux températures différentes de 420°C et 550°C . Les taux d'avancement obtenus à l'équilibre sont respectivement 0,97 et 0,80.

- 1) Écrire l'équation de la réaction en ne conservant que les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

L'équation de réaction est :



- 2) Comment influe la température sur l'équilibre de la réaction ?

On constate que le taux de conversion a diminué donc une augmentation de température doit diminuer la constante de réaction. Ainsi on peut dire que la réaction est exothermique.

- 3) Calculer la constante d'équilibre aux deux températures étudiées.

Dressons le tableau d'avancement pour les deux températures :

	$2\text{SO}_{2(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$2\text{SO}_{3(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	$2n_o$		n_o		0	$3n_o$
En cours : ξ	$2n_o - 2\xi$		$n_o - \xi$		2ξ	$3n_o - \xi$
EF : ξ_f	$2n_o - 2\xi_f$		$n_o - \xi_f$		$2\xi_f$	$3n_o - \xi_f$

On peut donc écrire le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 \times a_{\text{O}_2}} \simeq \frac{P_{\text{SO}_3}^2 \times P^o}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

On exprime les pressions partielles sous la forme :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \times P_{tot}$$

On obtient donc l'expression suivante du quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \times P^o \times n_{tot}}{n_{\text{SO}_2}^2 \times n_{\text{O}_2} \times P_{tot}}$$

D'après l'énoncé, on a

$$P_{tot} = P^o$$

Donc :

$$Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \times n_{\text{tot}}}{n_{\text{SO}_2}^2 \times n_{\text{O}_2}} = \frac{(2\xi_f)^2 \times (3n_o - \xi_f)}{(2n_o - 2\xi_f)^2 \times (n_o - \xi_f)}$$

On a ensuite l'expression du taux d'avancement :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi}{n_o}$$

On peut donc réexprimer le quotient de réaction en fonction du taux d'avancement :

$$Q_r = \frac{(2n_o\tau)^2 \times (3n_o - n_o\tau)}{(2n_o - 2n_o\tau)^2 \times (n_o - n_o\tau)} = \frac{\tau^2 \times (3 - \tau)}{(1 - \tau)^3}$$

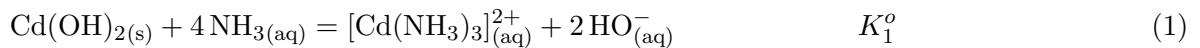
Il ne reste plus qu'à faire le calcul avec les deux taux d'avancement. On trouve $K^o(420) = 7,1 \cdot 10^4$ et $K^o(550) = 3,9 \cdot 10^2$.

Réponses : $K^o(420) = 7,1 \cdot 10^4$; $K^o(550) = 3,9 \cdot 10^2$

Exercice 17: Dissolution d'un solide



On étudie à 298K $n_o = 0,01$ mol d'hydroxyde de cadmium solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ dans 100 mL d'eau. On ajoute une quantité n_1 d'ammoniac NH_3 , sans variation de volume, de façon à dissoudre 99% de l'hydroxyde de cadmium initialement solide sous forme $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_{(\text{aq})}^{2+}$. On présente les équilibres suivants :



- 1) Calculer la constante de la réaction 1.

On voit que la réaction (1) vérifie (1) = (2) + (3). On en déduit :

$$K_1^o = K_2^o \times K_3^o = 10^{-7}$$

- 2) Déterminer la valeur de n_1 .

Dressons le tableau d'avancement associé à la réaction (1) :

	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	+	4NH_3	=	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_{(\text{aq})}^{2+}$	+	2HO^-
EI	n_o		n_1		0		0
En cours : ξ	$n_o - \xi$		$n_1 - 4\xi$		ξ		2ξ
EF : ξ_f	$n_o - \xi_f$		$n_1 - 4\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$

Il est indiqué que n est choisi de telle sorte à ce que 99% du solide soit dissout. On a donc à l'état final seulement 1% de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. On en déduit la relation :

$$n_o - \xi_f = 0,01n_o$$

On a donc l'avancement à l'état final :

$$\xi_f = 0,99n_o$$

On peut écrire l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{a_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_{(\text{aq})}^{2+}} \times a_{\text{HO}^-}^2}{a_{\text{Cd}(\text{OH})_2} \times a_{\text{NH}_3}^4}$$

On en déduit l'expression suivante, en appliquant les expressions approchées des activités :

$$Q_r = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \times [\text{HO}^-]^2 \times C^o}{[\text{NH}_3]^4}$$

On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K_1^o = \frac{\frac{\xi_f}{V} \times \left(\frac{2\xi_f}{V}\right)^2 \times C^o}{\left(\frac{n_1 - 4\xi_f}{V}\right)^4} = \frac{2x_f^3 \times V \times C^o}{(n_1 - 4\xi_f)^4}$$

On peut donc en déduire la valeur de n :

$$n_1 = 4\xi_f + \sqrt[4]{\frac{2x_f^3 \times V \times C^o}{K_1^o}}$$

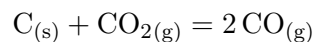
Le calcul donne $n_1 = 1,4$ mol, ce qui est une valeur élevée au vu de la quantité de solide dissoute à la fin. C'est peu étonnant considérant la valeur de la constante de réaction de la réaction (1).

Réponses : $K_1^o = 10^{-7}$; $n_1 = 1,4$ mol

Exercice 18: Equilibre dans un récipient indéformable



A la température de 819 K, on étudie l'équilibre :



$$K_o = 0,0132$$

On enferme 0,10 mole de carbone (graphite) et 1,0 mole de dioxyde de carbone dans un récipient initialement vide de 22,4 L maintenu 819 K.

- 1) Déterminer la composition du système à l'équilibre ainsi que la pression totale.

On peut établir le tableau d'avancement :

	$\text{C}_{(s)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$	=	$2 \text{CO}_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	$n_{o,C}$		n_{o,CO_2}		0	n_{o,CO_2}
En cours : ξ	$n_{o,C} - \xi$		$n_{o,\text{CO}_2} - \xi$		2ξ	$n_{o,\text{CO}_2} + \xi$
EF : ξ_f	$n_{o,C} - \xi_f$		$n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f$		$2\xi_f$	$n_{o,\text{CO}_2} + \xi_f$

Exprimons le quotient de la réaction en éliminant la pression qui n'est pas constante :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} \\ &= \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^o} \\ &= \frac{n_{\text{CO}}^2 P_{tot}}{n_{\text{CO}_2} P^o n_{tot}} \\ &= \frac{4\xi_f^2 RT}{V P^o (n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f)} \end{aligned}$$

On suppose l'équilibre établi à l'état final. Alors on peut appliquer la loi d'action des masses :

$$Q_{r,eq} = K^o$$

On obtient :

$$\frac{4\xi_f^2 RT}{(n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f) V P^o} = K^o$$

On résout alors l'équation suivante, d'inconnue x_f , à la calculatrice :

$$4\xi_f^2 RT - K^o(n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f)VP^o = 0$$

On obtient ainsi (attention à bien placer P^o en Pa) :

$$\xi_f = 0,032 \text{ mol}$$

L'état final est donc :

Entité	C	CO ₂	CO
n (mol)	0,068	0,968	0,065

L'état d'équilibre est cohérent on peut le valider.

- 2) On fait maintenant varier le volume du réacteur. Déterminer le volume limite à partir duquel il n'existe plus de solide.

Le solide a disparu si :

$$\xi_f = 0,1 \text{ mol}$$

A la limite de disparition, l'équilibre est encore établi. On peut donc toujours écrire :

$$\frac{4\xi_f^2 RT}{(n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f)V_{\text{lim}}} = K^o$$

On en déduit :

$$V_{\text{lim}} = \frac{4\xi_f^2 RT}{(n_{o,\text{CO}_2} - \xi_f)K^o} = 0,226 \text{ m}^3$$

Réponse : $\xi_f = 0,0324 \text{ mol}$; $V_{\text{lim}} = 0,226 \text{ m}^3$

Exercice 19: Faut-il évacuer la salle ?

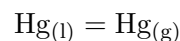


Dans le domaine de l'hygiène du travail, la Valeur Moyenne d'Exposition (VME) est la concentration maximale admissible pour une substance donnée, dans l'air où le travailleur est amené à évoluer. Une goutte de mercure liquide tombe dans une salle de cours. Faut-il évacuer la salle ?

Données :

- La constante d'équilibre de vaporisation du mercure vaut $2,6 \times 10^{-6}$ à 25°C .
- $\text{VME}(\text{Hg}) = 0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
- $d_{\text{Hg}} = 13,6$
- $M_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction qui se produit est :



A l'équilibre, on peut écrire :

$$K^o = Q_{r,\text{eq}} = \frac{a_{\text{Hg}(\text{g})}}{a_{\text{Hg}(\text{l})}} = \frac{P_{\text{Hg}}}{P^o}$$

On en déduit la pression partielle en mercure gazeux :

$$P_{\text{Hg}} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ bar}$$

On calcule ensuite la quantité de matière dans la pièce en supposant le mercure comme un gaz parfait.

$$n_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}} \times V}{R \times T}$$

On a donc une masse :

$$m_{Hg} = n_{Hg} \times M_{Hg} = \frac{P_{Hg} \times V \times M_{Hg}}{R \times T}$$

Il y a donc une concentration en masse de mercure :

$$C_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{V} = \frac{P_{Hg} \times M_{Hg}}{R \times T} = 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Il faut donc évacuer la salle !

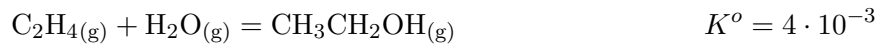
NB : on a fait l'hypothèse que toute la goutte ne se vaporise pas. Il faudrait vérifier cette hypothèse en déterminant la quantité de matière de mercure dans une goutte afin de valider l'état d'équilibre.

Réponse : Oui.

Exercice 20: Synthèse industrielle de l'éthanol



L'éthanol est en partie synthétisé par hydratation de l'éthène C_2H_4 en phase gazeuse à la température de 300°C , sous une pression de 70 bars, en présence d'un catalyseur tel que l'acide phosphorique. L'équation de la réaction est :



- 1) La réaction est effectuée à partir d'un mélange contenant un mélange équimolaire d'eau et d'éthène pour 4 moles au total. Déterminer la composition à l'équilibre, à 300°C sous 70 bars.

Le mélange étant équimolaire, on peut écrire :

$$n_{o,\text{H}_2\text{O}} = n_{o,\text{C}_2\text{H}_4} = n_o = 2 \text{ mol}$$

On peut établir le tableau d'avancement :

	$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)}$	$n_{tot,gaz}$
EI	n_o		n_o		0	$2n_o$
En cours : ξ	$n_o - \xi$		$n_o - \xi$		ξ	$2n_o - \xi$
EF : ξ_f	$n_o - \xi_f$		$n_o - \xi_f$		ξ_f	$2n_o - \xi_f$

Établissons le quotient de réaction :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{P_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} P^o}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} P^o n_{tot}}{n_{\text{C}_2\text{H}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} P_{tot}} \\ &= \frac{\xi_f P^o (2n_o - \xi_f)}{(n_o - \xi_f)^2 P_{tot}} \end{aligned}$$

On détermine l'état final comme un état d'équilibre, donc on peut appliquer la loi d'action des masses :

$$Q_{r,f} = K^o$$

On en déduit :

$$\frac{\xi_f P^o (2n_o - \xi_f)}{(n_o - \xi_f)^2 P_{tot}} = K^o$$

On résout alors l'équation à la calculatrice on trouve :

$$\xi_f = 0,232 \text{ mol}$$

On peut donc donner la composition à l'équilibre :

Entité	C ₂ H ₄	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH
n (mmol)	1,768	1,768	0,232

- 2) Définir le rendement de la synthèse de l'éthanol et le calculer pour l'état final trouvé précédemment. Lorsque la température et la pression sont fixées, donner deux possibilités pour optimiser le rendement.

Le rendement est défini par :

$$r = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$$

Or on peut facilement trouver que :

$$\xi_{max} = 2 \text{ mol}$$

On a donc :

$$r = \frac{0,232}{2} = 11,6\%$$

On peut améliorer le rendement en augmentant les quantités d'un réactif, par exemple l'eau, ou en retirant l'éthanol qui est un produit.

- 3) On ajoute 1 mole d'eau à température et pression constantes au mélange à l'équilibre obtenu à la question précédente. Déterminer le nouvel état d'équilibre obtenu après évolution. Comparer les fractions molaires de l'eau après l'ajout d'eau, puis à l'équilibre. Conclure.

Calculons la fraction molaire de l'eau après l'ajout d'eau et avant réaction. Il y a en effet dans le milieu :

Entité	C ₂ H ₄	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH
n (mmol)	1,768	2,768	0,232

On a donc :

$$x_{\text{H}_2\text{O},i} = 0,581$$

On peut résoudre cette question comme la précédente en considérant un état initial avec 3 moles d'eau. On alors la même loi d'action des masses. Le nouvel avancement trouvé est :

$$\xi'_f = 0,278 \text{ mol}$$

Le nouvel état d'équilibre est :

Entité	C ₂ H ₄	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH
n (mmol)	1,722	2,722	0,278

On peut calculer la nouvelle fraction molaire d'eau :

$$x_{\text{H}_2\text{O},i} = 0,576$$

La fraction molaire d'eau a diminué selon les principes de la loi de Le Chatelier.

- 4) On considère maintenant le mélange de 1 mole d'éthène et de n moles d'eau. Déterminer le rendement maximal que l'on peut obtenir.

La loi d'action des masses s'écrit :

$$K^o = \frac{\xi_f P^o (n_{o,\text{C}_2\text{H}_4} + n - \xi_f)}{(n_{o,\text{C}_2\text{H}_4} - \xi_f)(n - \xi_f) P_{tot}}$$

Pour n très grand, on peut approximer :

$$K^o \simeq \frac{\xi_f P^o n}{(n_{o,C_2H_4} - \xi_f) n P_{tot}}$$

On a donc :

$$(n_{o,C_2H_4} - \xi_f) P_{tot} K^o - \xi_f P^o = 0$$

On en déduit :

$$\xi_f = \frac{n_{o,C_2H_4} P_{tot} K^o}{P_{tot} K^o + P^o}$$

On en déduit le rendement maximal que l'on peut obtenir :

$$r_{max} = \frac{P_{tot} K^o}{P_{tot} K^o + P^o} = 21,8\%$$

Ce rendement reste malgré tout faible.

Réponses : $\xi_f = 0,232 \text{ mol}$; $r = 11,6\%$; $\xi'_f = 0,278 \text{ mol}$; $r_{max} = 21,8\%$

Exercice 21: Déplacement d'équilibre



On revient sur la synthèse de l'ammoniac.

- 1) Déterminer l'avancement à l'équilibre, en calculant tous les états intermédiaires quand c'est le cas, pour les chemins suivants :

- a) EI : 0,25 moles de dihydrogène et 0,1 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar.

La question a déjà été traitée sur l'exercice de la synthèse de l'ammoniac. On a trouvé :

$$K^o = \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{i,N_2} + n_{i,H_2} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i,N_2} - \xi_f) \times (n_{i,H_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{tot}^2}$$

La résolution aboutit à : $\xi_f = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

- b) EI : 0,10 moles de dihydrogène et 0,10 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar. Ajout ultérieur de 0,15 moles de dihydrogène.

On résout le 1er état d'équilibre, à partir de 0,1 mol de chaque constituant. On obtient la même équation que précédemment :

$$K^o = \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{i,N_2} + n_{i,H_2} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i,N_2} - \xi_f) \times (n_{i,H_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{tot}^2}$$

Il faut simplement adapter les quantités initiales. On résout et on obtient : $\xi_{f,1} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On peut donc établir la composition à l'équilibre intermédiaire avant l'ajout et après l'ajout :

Espèce	N ₂	H ₂	NH ₃	Total
A l'éq. (mmol)	98,5	95,4	3,1	197
Après ajout (mmol)	98,5	245,4	3,1	347

On peut alors résoudre à nouveau la loi d'action des masses avec les nouvelles quantités initiales après ajout, notées i' :

$$K^o = \frac{(n_{i',NH_3} + 2\xi_f)^2 \times (n_{i',tot} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i',N_2} - \xi_f) \times (n_{i',H_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{tot}^2}$$

La résolution donne : $\xi_{f,2} = 1,93 \cdot 10^{-3}$ mol. On obtient donc un avancement final de :

$$\xi_f = \xi_{f,1} + \xi_{f,2} = (1,54 + 1,93) \cdot 10^{-3} = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- c) EI : 0,25 moles de dihydrogène et 0,1 mole de diazote, pression à 10 bar. Puis on redescend ultérieurement la pression à 1 bar.

On résout le premier état d'équilibre pour trouver sous 10 bars : $\xi_{f,1} = 23,0 \cdot 10^{-3}$ mol. On obtient donc l'état intermédiaire de composition :

Espèce	N ₂	H ₂	NH ₃	Total
n (mmol)	77	181	46	304

On peut alors résoudre à nouveau la loi d'action des masses avec ce nouvel état initial mais une pression de 1 bars. On trouve : $\xi_{f,2} = -19,5 \cdot 10^{-3}$ mol. Un avancement négatif? Cela signifie que la réaction se produit en sens inverse. On donc finalement l'état suivant :

$$\xi_f = \xi_{f,1} + \xi_{f,2} = (23,0 - 19,5) \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

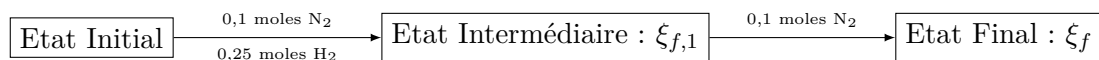
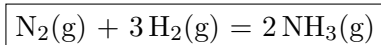
- 2) Commenter les résultats de la question précédente.

On trouve toujours le même avancement (aux arrondis près) ce qui est attendu car c'est une fonction d'état.

- 3) Indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre précédent pour les modifications suivantes :

- a) On introduit 0,1 moles de diazote en plus à pression et température constantes.

L'état initial est donc de 0,2 moles de diazote et 0,25 moles de dihydrogène. On imagine le chemin suivant :



Pour connaître le sens du déplacement de l'équilibre, il suffit de calculer le quotient de réaction de l'état intermédiaire juste après l'ajout du diazote. On a en effet dans le réacteur :

Espèce	N ₂	H ₂	NH ₃	Total
A l'éq. (mmol)	96,5	239,5	7,0	343
Après ajout (mmol)	196,5	239,5	7,0	443

On peut calculer le nouveau quotient de réaction :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{n_{\text{NH}_3}^2 \times n_{\text{tot}}^2 \times P^{o2}}{n_{\text{N}_2} \times n_{\text{H}_2}^3 \times P_{\text{tot}}^2} \\ &= \frac{(7,0 \cdot 10^{-3})^2 (0,443)^2}{(0,1965)(0,2395)^3} \\ &= 3,56 \cdot 10^{-3} \\ &< K^o \end{aligned}$$

On en déduit que la réaction se produit en sens direct. C'est conforme à la loi de modération.

- b) On introduit initialement davantage de dihydrogène à pression et température constantes.

On peut alors raisonner comme à la question précédente et considérer le même état d'équilibre auquel on ajoute le surplus de dihydrogène. Cela ne modifie donc pas la constante de réaction, mais le quotient de réaction est diminué car il y a davantage de réactif. Ainsi, l'équilibre évolue dans le sens direct. On pourrait refaire les calculs pour s'en convaincre.

- c) On introduit initialement de l'ammoniac à pression et température constantes.

On considère à nouveau l'état d'équilibre intermédiaire avec un surplus d'ammoniac. Cela ne modifie donc pas la constante de réaction, mais le quotient de réaction est augmenté car il y a davantage de produit. Ainsi, l'équilibre évolue dans le sens indirect.

- d) On introduit initialement de l'air au lieu du diazote pur, de telle sorte à avoir la même quantité de diazote initialement, à pression et température constantes.

On considère à nouveau l'équilibre comme si le diazote était pur. Puis on imagine l'injection de dioxygène à T et P constants. Le seul effet est d'augmenter le n_{tot} . Ainsi, le quotient de réaction augmente. La réaction est donc déplacée en sens indirect.

- e) On augmente la température du système à pression constante.

La réaction est exothermique. Donc la constante de réaction est une fonction décroissante de la température. Donc augmenter la température diminue la constante de réaction. Donc le système évoluera en sens indirect depuis l'état d'équilibre intermédiaire.

- f) On augmente la pression du système à température constante.

Cela n'a aucune influence sur la constante de réaction. On rappelle :

$$Q_r = \frac{(2\xi_f)^2 \times (n_{i,N_2} + n_{i,H_2} - 2\xi_f)^2 \times P^{o2}}{(n_{i,N_2} - \xi_f) \times (n_{i,H_2} - 3\xi_f)^3 \times P_{tot}^2}$$

Ainsi, augmenter la pression diminue le quotient réactionnel à l'équilibre de référence. Donc la réaction évolue dans le sens direct.

- g) On augmente le volume du système à température constante.

Il faut exprimer le quotient de réaction en fonction du volume et non de la pression. On rappelle :

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 \times n_{tot}^2 \times P^{o2}}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3 \times P_{tot}^2}$$

Et d'après la loi des gaz parfaits :

$$\frac{n_{tot}}{P_{tot}} = \frac{V}{RT}$$

On en déduit :

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2 \times V^2 \times P^{o2}}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3} \times R^2 \times T^2$$

Par rapport à l'état d'équilibre de référence, si le volume augmente, Q_r augmente. La réaction aura donc lieu en sens indirect.

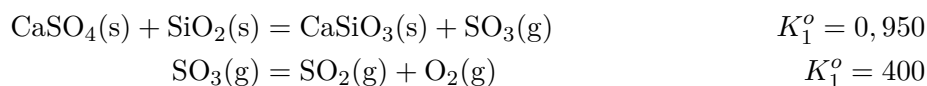
Réponses : $x_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol ; $x_f = 3,47 \cdot 10^{-3}$ mol ; $x_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol

Exercice 22: Étude du gypse



Le gypse ou sulfate de calcium $CaSO_4$ est un composé essentiel dans la production du ciment. Pour ce faire, le gypse est chauffé en présence de silice SiO_2 ce qui permet l'obtention du silicate de calcium.

Le trioxyde de soufre obtenu se décompose par la suite en dioxygène et dioxyde de soufre. Ces réactions chimiques sont représentées par les deux équations de réaction :



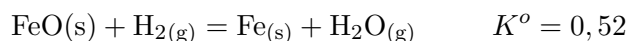
Les réactions se déroulent dans une enceinte fermée indéformable de volume V . La température tout au long de la réaction est fixée à 1400 K. L'enceinte est initialement vide. On introduit initialement 100 mmol de chaque solide.

- 1) On ne considère pour le moment que la réaction 1.
 - a) Déterminer la composition à l'état final ainsi que la pression dans l'enceinte pour $V = 20$ L.
 - b) Déterminer la composition à l'état final ainsi que la pression dans l'enceinte pour $V = 10$ L.
 - c) Tracer le graphique $\xi = f(V)$. Déterminer les éventuels points particuliers.
 - d) Sans calcul, indiquer l'influence attendue du 2e équilibre sur l'avancement du 1er.
- 2) On considère maintenant que les deux équilibres ont lieu simultanément dans une enceinte de 5 L.
 - a) Justifier que la pression partielle en SO_3 soit une constante.
 - b) Justifier que la pression partielle en SO_2 et la pression partielle en O_2 soient reliées par une relation simple.
 - c) En déduire la pression partielle de chaque gaz dans l'enceinte.
 - d) En déduire la pression totale ainsi que la quantité de matière de chaque constituant dans l'enceinte.

Exercice 23: Réduction de l'oxyde de fer (II) par le dihydrogène



On étudie l'équilibre à 1000K :



On place n_o mole(s) de FeO dans une enceinte initialement vide maintenue à 1000 K. On introduit progressivement du dihydrogène. Tracer la courbe $n_{\text{Fe},f} = f(n_{o,\text{H}_2})$. Commenter cette courbe.

On établit le tableau d'avancement de la réaction :

	FeO(s)	+	H ₂ (g)	=	Fe(s)	+	H ₂ O(g)	$n_{\text{tot},\text{gaz}}$
EI	n_{FeO}^o		$n_{\text{H}_2}^o$		0		0	$n_{\text{H}_2}^o$
En cours : ξ	$n_{\text{FeO}}^o - \xi$		$n_{\text{H}_2}^o - \xi$		ξ		ξ	$n_{\text{H}_2}^o$
EF : ξ_f	$n_{\text{FeO}}^o - \xi_f$		$n_{\text{H}_2}^o - \xi_f$		ξ_f		ξ_f	$n_{\text{H}_2}^o$

On peut également écrire le quotient de réaction :

$$\begin{aligned}Q_r &= \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Fe}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{FeO}}} \\ &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{\xi_f}{n_{\text{H}_2}^o - \xi_f}\end{aligned}$$

On peut supposer l'état d'équilibre. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,f} = \frac{\xi_f}{n_{\text{H}_2}^o - \xi_f}$$

On en déduit donc :

$$\xi_f - K^o(n_{\text{H}_2}^o - \xi_f) = 0$$

On résout et on trouve :

$$\xi_f = \frac{K^o n_{\text{H}_2}^o}{1 + K^o}$$

D'après le tableau d'avancement, on a :

$$n_{\text{Fe},f} = \xi_f$$

On a donc :

$$n_{\text{Fe},f} = \frac{K^o n_{\text{H}_2}^o}{1 + K^o}$$

Cette formule est vraie tant qu'il y a équilibre, c'est-à-dire tant que l'oxyde de fer existe. Ce dernier disparaît si :

$$n_{\text{FeO}}^o - \xi_f = 0$$

Donc :

$$n_{\text{FeO}}^o = \frac{K^o n_{\text{H}_2}^o}{1 + K^o}$$

C'est à dire pour une quantité introduite limite :

$$n_{\text{H}_2,lim}^o = n_{\text{FeO}}^o \frac{1 + K^o}{K^o}$$

Pour $n_{\text{H}_2}^o > n_{\text{H}_2,lim}^o$, on a :

$$\xi_{max} = n_{\text{FeO}}^o$$

Et donc :

$$n_{\text{Fe},f} = n_{\text{FeO}}^o$$

Il ne reste alors qu'à tracer la courbe :

