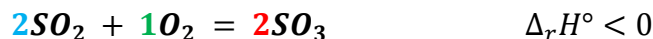


COURS.**III) Déplacement de l'équilibre chimique. Cours basé sur un exemple.**

6) On s'intéresse maintenant à la formation du trioxyde de soufre à partir de dioxyde de soufre et de dioxygène, réaction exothermique en phase gazeuse. Donne accès à toute la chimie du soufre, à commencer par l'acide sulfurique, acide de référence.

Discuter de l'optimisation de l'obtention du trioxyde de soufre.



$$Q = \frac{n^2(\text{SO}_3)}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \left(\frac{P}{n_g \cdot P^\circ} \right)^{2-2-1} = \frac{n^2(\text{SO}_3) \cdot n_g}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)$$

Pour $t < 0$, on est à l'équilibre et $Q = K$.

On crée une perturbation à $t = 0$, K devient K' , Q devient Q' . Le système réactionnel peut alors évoluer selon $\{Q' < K' \text{ et sens direct}\}$ ou $\{Q' > K' \text{ et sens indirect}\}$

1) Augmentation de température isobare.

Q ne change pas donc $Q' = Q = K$. D'après Van't Hoff, K décroît donc $K' < K$.

Donc $K' < Q'$ sens 2.

On retrouve la loi de modération : une augmentation de température favorise les réactions endothermiques.

2) Augmentation de pression isotherme.

K ne change pas, P augmente donc Q diminue $Q' < Q = K = K'$ Donc sens 1

On retrouve la loi de modération de Le Chatelier : une augmentation de pression favorise le sens de diminution de moles gazeuses.

3) On introduit du SO_3 ou He de façon isotherme isobare.

K ne change pas, mais Q augmente donc $Q' > Q = K = K'$ Donc sens 2

4) On introduit dn mol de SO_2 de façon isotherme isobare.

K ne change pas, mais on ne sait pas si Q augmente ou diminue... Différentielle logarithmique très pratique.

$$\ln(Q) = \ln(n_g) - 2\ln(n(\text{SO}_2)) + \text{Cte}$$

$$d\ln(Q) = \frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g} - 2 \frac{dn(\text{SO}_2)}{n(\text{SO}_2)} + 0 \quad \text{avec } dn_g = dn(\text{SO}_2) = dn$$

D'où :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g n(\text{SO}_2)} (n(\text{SO}_2) - 2n_g) < 0$$

Donc Q décroît et on obtient $Q' < K' = K$ donc sens 1.

5) On introduit dn mol de O_2 de façon isotherme isobare.

Même méthode. On obtient :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g n(\text{O}_2)} (n(\text{O}_2) - n_g) < 0$$

Même résultat.

(B) ① Si on suppose l'équilibre $Q = K$.

OR ici, $K = 1$ et $Q = 10$ DONC $Q > K$
EQUILIBRE IMPOSSIBLE
 $\xleftarrow[2]{\text{TOTAL}}$

RESTE À TROUVER L'ESPECE EN DEFAUT.

* Si $n_0 < 1$ mol CO_2 EN DEFAUT DONC DISPARAIT

ETAT FINAL : n_0 mol de A, $(1 - n_0)$ mol de B.

* Si $n_0 > 1$ mol B EN DEFAUT DONC DISPARAIT.

ETAT FINAL : $(n_0 - 1)$ mol de CO_2
1 mol de A

② ② $P(\text{CO}_2) = P = 1$ bar. CO_2 EST LE SEUL GAZ

③ Si IL Y A UN SECOND GAZ, $P(\text{CO}_2) < P = 1$ bar

$\Rightarrow \alpha(\text{CO}_2) < 1$, donc si on suppose l'équilibre $Q = K$
n'a pas de solution.

OU A $Q < 1 = K$ $\xrightarrow[1]{\text{TOTAL}}$

A DISPARAIT.

④ MAINTENANT, ON NE CHANGE PAS LA PRESSION PARTIELLE DE CO_2 ; DONC ON RESTE À $Q = K$.
IL NE PASSE RIEN...

(C) A L'EQUILIBRE INITIAL, on a $Q = K$

CE QUI S'ECRIIT ICI $Q = \frac{n(\text{SO}_3)^2}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2)} \left(\frac{P}{P^0} \right) = K$

n_g : nbre de moles gazeuses

ON AJOUTE DE LA MATIERE

* DE FAÇON ISOTHERME $K = K(T)$ NE CHANGE PAS
ISOBARE P NE CHANGE PAS

ICI $n(\text{O}_2)$ varie de dE , n_g varie de $5 dE$

$$\ln(Q) = \ln(n_g) - \ln(n(\text{O}_2)) + dE \Rightarrow \frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g} - \frac{dn(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2)}$$

ON REMPLACE, ON OBTIENT :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dE}{n_g \cdot n(\text{O}_2)} [5 n(\text{O}_2) - n_g]$$

$n(\text{O}_2) < \frac{n_g}{5}$ soit $n(\text{O}_2) < 0,2$ $dQ < 0$ $Q < K$ sens 1 $\rightarrow$

SINON L'INVERSE.

① a) $\forall K \Delta_r G^0(T) > 0 \Rightarrow \Delta_r G^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} < 0$
 $\Rightarrow \boxed{K < 1}$

SI ON SUPPOSE UN EQUILIBRE, ON A $Q = K$. OR ICI $Q = 1 > K$
 $\hookrightarrow$ EVOLUTION ULTERIEURE $\xleftarrow{2}$ ON NE FORME PAS N_2

b) ON A TJS $K < 1$
 MAIS MAINTENANT $Q = \left(\frac{P(\text{N}_2)}{P^0}\right)^2$

POUR PROVOQUER $\xrightarrow{1}$ IL FAUT $Q < K$

$\Rightarrow$ ON POMPE POUR FAIRE BAISSER LA PRESSION P .

QUAND $P < P\sqrt{K}$ ON A $Q < K$
 $\xrightarrow{1}$
 TOTALE

$\Rightarrow$ ON RECUPERE N_2 SOUS FORME GAZEUSE; SEUL GAZ
 DONC PUR

IL N'Y A PLUS QU'À REFRIGERER LE GAZ ...

CELA MARCHE TRÈS BIEN, UN PEU CHER BIEN SÛR.

(G) a) EQUILIBRE DE L'EAU $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$
 (pOH = 14)

SI ON SUPPOSE L'EQUILIBRE, UN PEU DE Zn^{2+} A ÉTÉ CONSOMMÉ DONC :

$$[\text{Zn}^{2+}] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ON OBTIENT } Q = \frac{\alpha(\text{Zn}^{2+}) \alpha^2(\text{OH}^-)}{\alpha(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}))} = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-28}}{1} = 10^{-29} < K_S$$

① $\rightarrow$

$\Rightarrow$ LE PRÉCIPITÉ DISPARAIT

(b) TANT QUE $\text{Zn}(\text{OH})_2$ N'APPARAÎT PAS $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
 DONC A LA LIMITE D'APPARITION :

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ Q = 1 \end{array} \right\} \alpha(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_S}{\alpha(\text{Zn}^{2+})}} = 10^{-8}$$

$$\Rightarrow \alpha(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-6} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 6}$$

Pour $\text{pH} > 6$, on a PRÉSENCE DE $\text{Zn}(\text{OH})_2$ DONC $Q = K_S$

$$\hookrightarrow \alpha(\text{Zn}^{2+}) \cdot \alpha^2(\text{OH}^-) = K_S$$

$$\text{OR } \alpha(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \alpha(\text{OH}^-) = K_E \Rightarrow \alpha(\text{OH}^-) = \frac{K_E}{\alpha(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

L

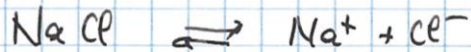
$$\hookrightarrow \alpha(\text{Zn}^{2+}) = \frac{K_S}{K_E^2} \alpha^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Puis OPERATEUR $p = -\log$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow p[\alpha(\text{Zn}^{2+})] &= pZ_n = pK_S - 2pK_E + 2pH \\ &= 2pH + 17 - 28 = 2pH - 11 \end{aligned}$$

(H)

REACTION DE SOLUBILITÉ



$$\Delta_r H^\circ = -240,3 - 168,1 + 411,2 = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

EFFET THERMIQUE TRÈS LIMITÉ.

$$\Delta_r S^\circ = 58,4 + 56,7 - 72,4 = 42,7 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

JE CHOISIS LA TEMPÉRATURE (NON DONNÉE) À $T = 298 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \\ &= 3000 - 298(42,7) \approx -9724,6 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\rightarrow K(298 \text{ K}) = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} \approx e^{3,92} \approx 51 \text{ (ou } 10,7)$$

ON FORME AUTANT DE Na^+ QUE Cl^- À LA LIMITE D'APPARITION DE NaCl $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1$

$$\text{ET } Q = K \Rightarrow 1 = \sqrt{K} \approx 3,3 \text{ mol.L}^{-1}$$

CE CALCUL EST DE TRÈS MAUVAISE QUALITÉ.

J'AI CONSIDÉRÉ ACTIVITÉ = $\frac{\text{CONCENTRATION}}{C_0}$ $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Downarrow$$

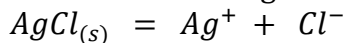
 VRAI SI $\ll 1$

NE MARCHE PAS.

Cependant, ce sel de cuisine reste très soluble dans l'eau.

Exer I.

Avant la limite de solubilité, on a forcément $Q < K_s$. A la limite de solubilité, on atteint donc $Q = K_s$ avec une quantité de matière solide AgCl finale tendant vers 0 mais non nulle.



départ : n_0 0 n_1 car il y a déjà des ions chlorure

état final $\ll n_0$ n_0 $n_1 + n_0$

On divise par le volume s $s + c_1$ avec $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

En écrivant $Q = K_s$, on sort : $\frac{s(s+c_1)}{c_0^2} = K_s$

A priori, un polynôme de degré 2 à résoudre. Mais on peut simplifier en supposant $s \ll c_1$

On sort alors $s \approx \sqrt{K_s c_0} = 1 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1} \ll c_1$

Hypothèse de calcul OK.

Exer I.

n est le nombre de mol de CO_2 introduites, et n_{eq} le nombre restant à l'équilibre. Par construction, $n_{eq} \leq n$.

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit : $Q_{eq} = \frac{P(\text{CO}_2)}{p^\circ} = n_{eq} \frac{RT}{p^\circ V}$

a) Pour $n \frac{RT}{p^\circ V} < K_1$, on aura forcément $Q_{eq} < K_1$ donc évolution dans le sens direct ou 1, mais il n'y a pas de CaCO_3 , donc il ne se passe rien.

b) La réaction démarre dès que l'inégalité précédente s'inverse

donc on a $n_1 = \frac{p^\circ V K_1}{RT} \approx 1,025 \text{ mol}$

On a alors formation de CaCO_3 solide.

c) Dès que le CaO initialement présent a été consommé, la réaction s'arrête forcément et on a rupture d'équilibre.

Mettons-nous à la seconde frontière :

	$\text{CaCO}_3 (s)$	=	$\text{CaO} (s)$	+	$\text{CO}_2 (g)$
t=0	0		$n_0 = 1 \text{ mol}$		n_2
équilibre limite	n_0		0		$n_2 - n_0$

Et on a : $K_1 = (n_2 - n_0) \frac{RT}{p^\circ V}$

soit $n_2 = n_0 + \frac{K_1 p^\circ V}{RT} = 1 + \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot (900 + 273)} \approx 2,025 \text{ mol}$

d)

Pour $n < n_1$, il ne se passe rien, donc la pression est proportionnelle à n via la loi des GP.

Pour $n > n_2$, $n_{eq} = n - n_0$, et on retombe encore sur une loi linéaire. Les deux pentes sont identiques.

Pour n compris entre n_1 et n_2 , la lecture de $Q_{eq} = K$ implique une pression constante.

Graphiquement, cela donne :

