

## TD – Système chimique et équilibre

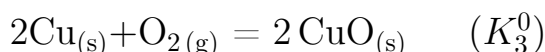
**Remarque** : exercice avec  $\star$  : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) |  $[\bullet \circ \circ]$  : difficulté des exercices

### I Combinaisons de réactions pour évaluer $K^\circ$ $\star$ | $[\bullet \circ \circ]$

On considère les réactions



1 - Exprimer la constante d'équilibre de la réaction suivante en fonction de  $K_1^0$  et  $K_2^0$  :

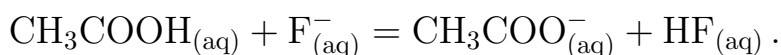


2 - De même, exprimer la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes en fonction de  $K_1^0$  et  $K_2^0$  :



### II Équilibre (en solution aqueuse) \_\_\_\_\_ $\star$ | $[\bullet \circ \circ]$

On considère un système évoluant selon la réaction d'équation bilan



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

1 - On part d'une situation initiale où  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = 0$ .

Déterminer le sens d'évolution du système, puis l'avancement à l'équilibre.

2 - Même question avec pour conditions initiales  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{F}^-]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = [\text{HF}]_i = c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### III Équilibre (en phase gazeuse) [●●○]

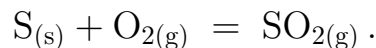
Le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  est un composé très toxique, servant de réactif en synthèse organique pour ajouter des atomes de chlore à une chaîne carbonée. Mis en phase gazeuse, il se décompose spontanément en trichlorure de phosphore et en dichlore, donnant naissance à un équilibre en phase gazeuse.

Considérons un réacteur fermé de volume constant  $V = 2\text{ L}$  maintenu à température constante  $T = 180\text{ °C}$ . À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédent vaut  $K^\circ = 8$  (pour un coefficient stœchiométrique de 1 en  $\text{PCl}_5$ ). On y introduit  $n_0 = 0,5\text{ mol}$  de  $\text{PCl}_5$ .

- 1 - Écrire l'équation de réaction modélisant le processus dans le réacteur, puis construire le tableau d'avancement relatif à cette réaction. On ajoutera une colonne  $n_{\text{tot}}$  qui contient la quantité de matière totale de gaz.
- 2 - Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de  $n_0$ , de l'avancement  $\xi$  et de la pression initiale  $p_0$ .
- 3 - On définit le coefficient de dissociation à l'équilibre  $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n_0$ . Donner son expression puis sa valeur. Pourquoi peut-on dire qu'il représente le rendement de la réaction ?
- 4 - Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

### IV Réaction quasi-totale (combustion soufre) [●●○]

On introduit dans un creuset à combustion une masse  $m = 0,30\text{ g}$  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  $V = 1,0\text{ L}$  contenant de l'air sous pression initialement de  $P = 1,0\text{ bar}$ . 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  $T = 25\text{ °C}$ . À cette température, la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut  $K^\circ = 4 \times 10^{52}$ .

**Données :**

- masses molaires  $M_{\text{O}} = 16,0\text{ g mol}^{-1}$  et  $M_{\text{S}} = 32,1\text{ g mol}^{-1}$  ;
- constante des gaz parfaits  $R = 8,31\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ .

- 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.

## V Rupture d'équilibre \_\_\_\_\_ [● ○ ○]

On considère la réaction de dissociation de l'oxyde d'argent :



Elle a lieu dans un réacteur de volume  $V = 2 \text{ L}$ , à température constante ( $98^\circ\text{C}$ ).

- 1 - On place initialement  $n_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{AgO}_{(s)}$ .  
Déterminer la composition dans l'état final.
- 2 - Même question si  $n_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

## DM 16 – Fabrication de miroirs ultra-lisses

### Document

La face optique des miroirs des instruments spatiaux 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 ainsi une surface polissable parfaite.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté et sous forme de couches minces. Dans ce procédé, un solide inerte servant de support est exposé à un ou plusieurs composés chimiques en phase gazeuse qui se décomposent à sa surface pour former le matériau désiré.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyltrichlorosilane MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à température élevée et sous pression réduite. Elle se déroule dans un courant de dihydrogène et, d'un point de vue microscopique, en deux étapes : une décomposition du MTS en présence de dihydrogène pour former des produits intermédiaires gazeux suivie d'une réaction entre ceux-ci pour former le carbure de silicium solide. La transformation peut être modélisée par l'équation bilan globale



On étudie dans cette partie la réaction présentée dans le document ci-dessus à température  $T_1 = 870 \text{ K}$ , où sa constante thermodynamique d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 10$ . On considère une enceinte vide, thermostatée à la température  $T_1$ , dans laquelle on introduit une quantité  $n = 1,0 \text{ mol}$  de MTS. La pression  $p$  dans l'enceinte est maintenue constante.

- 1 - Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  de la réaction en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses présentes et de la pression standard  $P^\circ$ .

Le taux de décomposition  $\alpha$  du MTS est défini par le quotient de la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite.

- 2 - Exprimer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes en fonction de  $p$  et  $\alpha$ .

Indication : commencer par un tableau d'avancement dans lequel figure une colonne correspondant à la quantité de matière totale de gaz.

- 3 - En déduire une équation dont la résolution donne la valeur  $\alpha_{\text{éq}}$  à l'équilibre. La résolution, non demandée, donne  $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$ .
- 4 - En déduire la quantité de matière de carbure de silicium solide formée.