

TD – Système chimique et équilibre

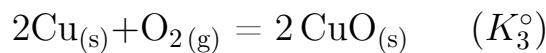
Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | $[\bullet \circ \circ]$: difficulté des exercices

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

On considère les réactions



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

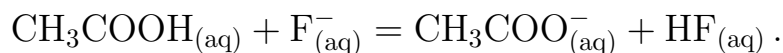


2 - De même, exprimer la constante d'équilibre de chacune des réactions suivantes en fonction de K_1° et K_2° :



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 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 $T = 180^\circ\text{C}$. À cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre précédent vaut $K^\circ = 8$ (pour un coefficient stœchiométrique de 1 en PCl_5). On y introduit $n_0 = 0,5\text{ mol}$ de PCl_5 . On donne $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Calculer la pression initiale dans le réacteur.
- 2 - 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_{tot} qui contient la quantité de matière totale de gaz.
- 3 - Exprimer les pressions partielles des gaz en fonction de n_0 , de l'avancement ξ et de la pression initiale p_0 .
- 4 - On définit le coefficient de dissociation à l'équilibre $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n_0$. Donner son expression. On admet que l'application numérique donne $\alpha = 0,59$.
Pourquoi peut-on dire que α représente le rendement de la réaction ?
- 5 - Calculer la pression régnant dans le réacteur à l'équilibre.

IV Proportions stœchiométriques _____ [●○○]

On considère la combustion du gaz naturel : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Cette réaction est quasi-totale. Faire un tableau d'avancement et déterminer la composition dans l'état final, dans chacun des cas ci-dessous :

- 1 - On introduit initialement $n_0 = 1\text{ mol}$ de méthane CH_4 et $n_0 = 1\text{ mol}$ de dioxygène.
- 2 - On introduit initialement $n_0 = 1\text{ mol}$ de méthane, et le méthane et le dioxygène sont introduits en proportions stœchiométriques.

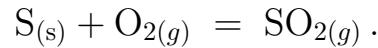
À retenir sur les proportions stœchiométriques

Introduire les réactifs en proportions stœchiométriques signifie qu'on adapte les CI pour que, si la réaction est totale, ils soient épuisés en même temps :

	$a A$	+	$b B$	=	...	+	...
état initial	an_0		bn_0				
ξ	$an_0 - a\xi$		$bn_0 - b\xi$				
état final si totale	0		0				

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

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

Données :

- masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0$ g mol⁻¹ et $M_{\text{S}} = 32,1$ g mol⁻¹ ;
- constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J mol⁻¹ 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.
- 3 - Déterminer la composition finale du système : masse restante de soufre et pression partielle des différents gaz restants.
- 4 - Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la transformation ? Qu'en déduit-on pour la pression ?

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 (CH_3SiCl_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° .

Le taux de décomposition α 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 α .

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.