

TD : Système fermé en réaction chimique

Exercice 1 : Utilisation de l'avancement de réaction

On considère la réaction totale d'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène qui donne du diazote et de la vapeur d'eau. Tous les corps sont gazeux et le mélange initial comporte 18 mol d'ammoniac et 20 mol de dioxygène.

- 1) Ecrire l'équation bilan en faisant intervenir des coefficients stœchiométriques entiers le plus petits possibles. A l'instant t , l'avancement de la réaction est ξ . Exprimer la composition du système à l'instant t en fonction de ξ . Faire l'application numérique pour $\xi = 3,5$ mol et $\xi = 5,0$ mol. Conclusion ?
- 2) Quelle est la composition du mélange à la fin de la réaction ?
- 3) Quelle quantité d'ammoniac devrait comporter le mélange initial pour être stœchiométrique ?

Exercice 2 : Activité et constante d'équilibre

- a) $9C_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)} = 6CO_{(g)} + Al_4C_{3(s)}$
- b) $H_2O + HCO_2H_{(aq)} = HCO_2^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- c) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$

Donner l'expression littérale des constantes d'équilibre thermodynamique K^0 associées à chaque équation bilan en fonction de l'activité des constituants puis remplacer les activités par leurs expressions.

Exercice 3 : Evolution d'un système chimique

On réalise, à 25°C, en solution aqueuse le mélange suivant :

- acide éthanóïque $[CH_3COOH]_o = a$
- acide fluorhydrique $[HF]_o = b$
- éthanóate de sodium $[Na^+]_o = [CH_3COO^-]_o = c$
- fluorure de potassium $[K^+]_o = [F^-]_o = d$

Le système évolue selon l'équation bilan : $CH_3COOH + F^- = CH_3COO^- + HF$

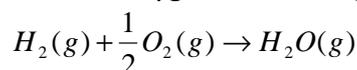
La constante d'équilibre associée est à 25°C : $K^0 = 10^{-1,60} = 2,51 \cdot 10^{-2}$

Déterminer le sens de l'évolution spontanée de la réaction puis l'avancement volumique à l'équilibre dans les 2 cas suivants :

- 1) On mélange un volume $V_a = 25ml$ d'acide éthanóïque à la concentration $c_a = 2,0 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$ avec un volume $V_d = 25ml$ de fluorure de potassium à la concentration $c_d = 2,0 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$.
- 2) $a = b = c = d = 1,0 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$

Exercice 4 : Synthèse de l'eau

Un mélange équimolaire de dihydrogène et de dioxygène est le siège de la réaction d'équation :



Le système est constitué d'un mélange idéal de gaz parfaits.

La transformation se fait à volume (V) et température (T) constants (système isochore et isotherme).

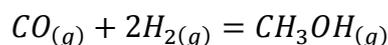
La pression initiale du système est égale à $p_o = 0,500bar$.

La quantité initiale de dihydrogène est égale à $n_o = 10,0mmol$.

- 1) Quelles sont les fractions molaires de H_2 et O_2 dans le mélange initial ?
- 2) Donner la relation entre la pression partielle et la pression totale en fonction de la fraction molaire.
- 3) Quelles sont les pressions partielles de H_2 et O_2 dans le mélange initial (application numérique) ?
- 4) A l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer la quantité de matière totale du système à l'instant t en fonction de l'avancement ξ de la réaction et n_o .
- 5) Exprimer la pression du système P à l'instant t en fonction de ξ , R (constante des gaz parfaits), T, V et n_o puis en fonction de ξ , p_o et n_o .
- 6) On considère que la réaction est totale.
 - a. Que vaut l'avancement en fin de réaction ?
 - b. En déduire la pression du système et les pressions partielles des gaz présents en fin de réaction (application numérique).

Exercice 5 : Synthèse du méthanol

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction d'équation bilan :



Les gaz suivent la loi des gaz parfaits.

On désigne CO (g) par A, H_2 (g) par B et CH_3OH (g) par C. Les quantités de matière initialement introduites pour CO, H_2 et CH_3OH sont notées a, b et c. L'avancement de la réaction à l'instant t est noté ξ . Il prend à l'équilibre la valeur ξ_e .

On prendra $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Lors d'une expérience à 309 K, sous la pression constante de 172,2 bar, la composition du mélange à l'équilibre est, en fractions molaires :

A (CO)	B (H_2)	C(CH_3OH)	Gaz inertes
0,135	0,609	0,213	0,043

- 1) Calculer la constante d'équilibre K^0 à 309 K.
- 2) Le mélange initial a été obtenu à partir des quantités initiales suivantes : a = 1 mol, c = 0 mol, b non précisé ainsi que la quantité d en gaz inertes.
Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre ξ_e ainsi que les quantités b et d.
- 3) On considère un mélange initial stœchiométrique avec c = d = 0 mol. La température est fixée à 523 K pour laquelle $K^0 = 2,0.10^{-3}$.
 - a) Montrer que le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'instant t vérifie $\tau = \frac{\xi}{a}$.
 - b) On désire que le taux de conversion du monoxyde de carbone soit égal à $\tau_e = 0,80$. Sous quelle pression P faut-il travailler ?

Indications :

- 1) Utiliser la relation entre pression partielle, pression totale et fraction molaire.
- 2) Exprimer les fractions molaires à l'équilibre en fonction des quantités de matière initiales et de l'avancement à l'équilibre.
- 3)a) Utiliser la définition du taux de conversion
- 3)b) Exprimer la constante d'équilibre en fonction de P et τ_e .