TD 3 : Equilibre et déplacement d'équilibre chimique

Exercice 1 : CCinP 2024

Une machine à eau pétillante permet aux consommateurs de transformer facilement l'eau du robinet en eau pétillante en quelques secondes. Elle permet également de transformer une boisson sucrée quelconque en soda.
Ces machines offrent une alternative économique et écologique à la consommation de boissons gazeuses en bouteilles plastiques à usage unique.
L'eau pétillante est obtenue par dissolution de dioxyde de carbone sous haute pression dans l'eau initialement plate (sans gaz). Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression. Les données relatives à la partie II sont indiquées ci-après.

Données - Partie II

Numéros atomiques et masses molaires atomiques

Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12	16

Électronégativité dans l'échelle de Pauling

L'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,2 et celle de l'oxygène vaut 3,4.

Enthalpies standard de formation à 298 K

$\Delta_f H°(CO_{2(g)}) = -393,5\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f H°(CO_{2(aq)}) = -413,8\ kJ \cdot mol^{-1}$

Relation de Van't Hoff : $\frac{d\ln(K°)}{dT} = \frac{\Delta r H°}{RT^2}$

Masse volumique du thé liquide : $\rho = 1,0\ kg \cdot L^{-1}$

Masse d'un glaçon : $m \approx 10\ g$

Capacité thermique massique du thé liquide et de l'eau liquide : $c_{liq} \approx 4,0\ kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

Capacité thermique massique de la glace : $c_g \approx 2,0\ kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

Enthalpie massique de fusion de la glace à 0 °C : $L_{fus} = 3,3 \cdot 10^2\ kJ \cdot kg^{-1}$

II.1 - Étude des molécules d'eau et de dioxyde de carbone

Q19. Donner les schémas de Lewis des molécules d'eau et du dioxyde de carbone.

La molécule d'eau est coudée alors que le dioxyde de carbone est une molécule linéaire.

Q20. Expliquer qualitativement cette différence.

Q21. Représenter, justifications à l'appui, le vecteur moment dipolaire de la molécule d'eau sur un schéma de celle-ci. Préciser le qualificatif donné en conséquence à cette molécule.

Q22. En expliquant la démarche suivie, déterminer quelle espèce, parmi l'eau ou le dioxyde de carbone, possède la température d'ébullition la plus élevée sous une pression de 1 bar.

II.2 - Équilibre chimique de gazéification de l'eau

Lors de la gazéification de l'eau, le dioxyde de carbone gazeux, supposé parfait, se dissout suivant l'équation **(1)** :

$$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)} \qquad \textbf{(1)}$$

Q23. Déterminer l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre **(1)**. Préciser si la transformation est exothermique ou endothermique.

Q24. Indiquer l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre **(1)**. Justifier la réponse apportée.

On donne dans le **tableau 1** quelques valeurs de la solubilité du CO_2 dans l'eau :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50
Solubilité du dioxyde de carbone ($g \cdot L^{-1}$)	3,35	2,32	1,69	1,26	0,97	0,76

Tableau 1 - Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à différentes températures sous 1 bar

Q25. La réponse à la question précédente est-elle en accord avec les valeurs expérimentales du **tableau 1** ? Justifier la réponse apportée.

Q26. Déterminer l'expression du quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre précédent en fonction notamment de la pression partielle p_{CO_2} en dioxyde de carbone gazeux et de la concentration $[CO_{2(aq)}]$ en dioxyde de carbone dissous.

Q27. Préciser l'influence d'une augmentation isotherme de la pression en dioxyde de carbone gazeux sur le quotient de réaction. Dans quel sens le milieu réactionnel évoluera-t-il pour retourner vers l'équilibre ?

Q28. Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux supposé parfait, $\mu_{CO_2,g}$ à la température T et pour une pression partielle p_{CO_2} en CO_2.

Q29. Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissous, soluté supposé infiniment dilué, $\mu_{CO_2,aq}$, à la température T, en fonction de la concentration en quantité de matière en CO_2 dissous.

Lorsqu'une espèce chimique est dans un état d'équilibre entre deux phases, son potentiel chimique est le même dans chacune des phases.

Q30. Montrer alors, lorsque l'équilibre **(1)** est établi à la température T et sous une pression totale P fixée, qu'il est possible d'écrire :

$$[CO_{2(aq)}] = k\, p_{CO_2}$$

où k est une constante ne dépendant que de la température T dont vous donnerez l'expression littérale.
Dans les conditions de l'expérience, la constante k a pour valeur : $k = 0,025\ mol \cdot L^{-1} \cdot bar^{-1}$.

Q31. Calculer la valeur de la concentration en quantité de matière en dioxyde de carbone dissous, à 298 K, en équilibre avec une phase gazeuse dont la pression partielle en CO_2 est égale à 4,0 bar.

Q32. En déduire la masse de CO_2 contenue dans 1,0 L d'eau.

II.3 - pH de l'eau gazéifiée

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau pure donne lieu à l'équilibre **(2)** suivant, à 298 K :

$$CO_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = HCO_{3(aq)}^{-} + H_3O^{+}{}_{(aq)} \qquad \textbf{(2)}$$

dont la constante d'équilibre thermodynamique K_2° vaut $10^{-6,4}$ à 298 K.

Q33. En considérant que la concentration en dioxyde de carbone dissous $CO_{2(aq)}$ de l'eau gazéifiée est égale à 0,10 mol·L^{-1}, déterminer le pH de la solution.

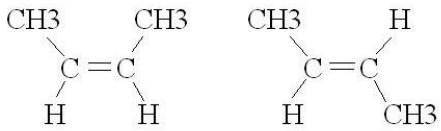
II.4 - Thé glacé pétillant

Un étudiant souhaite réaliser un thé glacé pétillant bien rafraîchissant. Dans un thermos, il ajoute 100 cL de thé pétillant à la température de 20 °C, ainsi que des glaçons à la température de -15 °C.

Q34. En détaillant la démarche suivie, déterminer la masse de glaçons à ajouter pour obtenir une température finale de 10 °C. Commenter.

Exercice 2 : Etude thermodynamique d'une réaction simple

On considère la réaction sous $P = P^0 = 1bar$ et à la température $T = 298K$ de l'isomérisation en phase gazeuse du (Z)-but-2-ène en (E)-but-2ène



(Z) But-2-ène

(E) But-2-ène

Pour simplifier on écrira la réaction :

$$Z_{(g)} = E_{(g)}$$

La valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298K est de $-3{,}08kJ.mol^{-1}$. On prendra un potentiel standard $\mu_Z^{*0}(298) = 0$ et on note V le volume

1) Quelle est l'expression de l'enthalpie libre du système obtenu à partir d'une quantité initiale $n_0 = \frac{P^0V}{RT} = 1mol$ de Z en fonction de l'avancement ξ de la réaction ?
2) Calculer $\left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P}$
3) Vérifier que l'on a bien $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P}$
4) Tracer, à l'aide de python, sur un même graphe $G(\xi)$ et $\Delta_r G$.
5) En déduire l'état d'équilibre du système.

On donne les éléments suivant afin d'engager une résolution dichotomique :

```
import scipy.optimize as sc
print(sc.bisect(polynome,borne_inf,borne_sup))
```

Exercice 3 : Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction suivante :

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} = NH_{3(g)}$$

On donne à 298K :

$$\Delta_f H^0(NH_{3(g)}) = -46{,}1kJ.mol^{-1}; S_m^0(NH_{3(g)}) = 192{,}3J.K^{-1}mol^{-1};$$

$$S_m^0(N_{2(g)}) = 191{,}5J.K^{-1}mol^{-1}; S_m^0(H_{2(g)}) = 130{,}6J.K^{-1}mol^{-1}$$

1) Calculer la valeur de de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$de cette réaction à 298K.
2) En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température
3) Sous une pression constante de 1,00bar et à 298K, On part d'une mole de diazote, 1 mol de de dihydrogène et 2 moles d'ammoniac. Calculer Q et en déduire le sens d'évolution du système.
4) Sous une pression constante de 1,00bar, on part d'une mole de diazote, 1 mol de de dihydrogène et 0 mole d'ammoniac. Exprimer $K^0(T)$ et utiliser un programme python afin d'obtenir l'évolution du rendement en fonction de T pour $T \in [200,800]K$.
5) Le résultat obtenu à la question précédente est-il cohérent avec la loi de Van't Hoff ?

Etudier l'état d'équilibre

Exercice 4 : Détermination de la constante d'équilibre

La réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau conduit à l'état d'équilibre suivant :

$$[CH_3CO_2H]_{eq} = 10^{-1} mol/L$$

$$[CH_3CO_2{}^-]_{eq} = 10^{-3} mol/L$$

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Exercice 5 : Constante d'équilibre d'une réaction

On considère la réaction suivante à la température T et sous une pression de 1 bar :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$$

La constante K_1 de cet équilibre vaut 100 à la température T.

Quelle est, dans les mêmes conditions de température, la valeur de K_2 de l'équilibre suivant ?

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$$

Exercice 6 : Constante d'équilibre et état final

On considère suivante effectuée à 298K dans un solvant organique (l'eau n'est pas le solvant mais un soluté) :

$$CH_3COOH \quad + C_2H_5OH \quad = CH_3COOC_2H_5 \quad + H_2O$$

En partant d'une mole de CH_3COOH et d'une mole de C_2H_5OH, on obtient 2/3 de mole de $CH_3COOC_2H_5$.

1) Exprimer la constante d'équilibre à 298K
2) On part de 2 moles de $CH_3COOC_2H_5$ et une mole d'eau. Donner la composition finale à l'équilibre.

Exercice 7 : Composition à l'équilibre

La réaction de dissociation de $HI_{(g)}$ en diode et dihydrogène gazeux est associée à une constante de réaction $K^0 = 2{,}20 \times 10^{-2}$ (coefficient stœchiométrique 2 pour $HI_{(g)}$)

On introduit dans un récipient $2{,}00 mol$ de $HI_{(g)}$ et $5{,}00 \times 10^{-1} mol$ de diode. La réaction s'effectue à pression constante $P^0 = 1 bar$

1) Ecrire la réaction de dissociation
2) Déterminer, à l'équilibre, les quantités de matière de tous les constituants.
3) En déduire leur pression partielle

Déplacement d'équilibre

Exercice 8 ; Influence de la température et de la pression totale

Prévoir, sur les équilibres suivants, l'effet :

a) D'une élévation de température
b) D'une augmentation isotherme de la pression totale

$$Fe_3O_{4(s)} + 4C_{(s)} = 3Fe_{(s)} + 4CO_{(g)} \quad \Delta_r H^0(298K) = 674 kJ.mol^{-1}$$

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = SO_{3(g)} \quad \Delta_r H^0(298K) = -98 kJ.mol^{-1}$$

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)} \quad \Delta_r H^0(298K) = -92 kJ.mol^{-1}$$

Exercice 9 : Influence de la température

On étudie l'équilibre suivant en phase gazeuse et sous une pression de 1 bar :

$$PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

A 27°C et à 327°C les degrés de dissociation de $PCl_{5(g)}$ sont respectivement 0,01 et 0,1.

1) Calculer les valeurs des constantes d'équilibre K à 27°C et 327°C
2) On donne la loi de Van't Hoff : $\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$. Calculer $\Delta_r H^0$ dans l'hypothèse d'Ellimgham. $Ln10 \approx 2$

Exercice 10 : Influence de la dilution-loi de dilution d'Ostwald

On s'intéresse à la réaction dissociation apriori partielle d'un acide AH dans l'eau, de concentration initiale $C_0 = \frac{n_0}{V}$, dans un volume V, suivant la réaction :

$$AH_{(aq)} + H_20 = A^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

1) Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction
2) On part de la situation d'équilibre. Prévoir qualitativement si le quotient de réaction augmente ou diminue lors :
   - d'une dilution du milieu
   - si on ajoute, à volume quasi-constant, quelques moles de AH

Exercice 11 : Ajout d'un constituant inactif gazeux

On considère l'équilibre gazeux parfait suivant :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$$

A partir de la situation d'équilibre (obtenue avec un mélange réactionnel ne contenant initialement que du $SO_{2(g)}$ et du $O_{2(g)}$), on augmente, à pression totale et température constantes, le nombre total n_T de moles de gaz en introduisant un gaz d'hélium inactif (qui n'intervient pas dans l'équation bilan). Dans quel sens se déplace l'équilibre ?

Exercice 12 : Ajout d'un constituant actif gazeux

On considère la réaction : $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$

Prévoir quantitativement l'évolution du système si l'on ajoute du dihydrogène gazeux à température constante et pression maintenue à 1 bar depuis la situation d'équilibre.

Exercice 13 : Ajout d'un constituant actif gazeux

On considère l'équilibre suivant :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

Prévoir quantitativement l'évolution du système si on ajoute tour à tour de l'ammoniac, du dihydrogène puis du diazote à température et pression constantes (le volume du milieu réactionnel pouvant varier)

Exercice 14 : Pile de concentration

On considère la pile formée par deux demi-piles constituées d'un fil de cuivre plongeant dans deux volumes V de 50 mL de sulfate de cuivre (II) de concentration 0,1mol/L et 0,01mol/L.

On donne $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$

1) Représentation de la pile
   a) Schématiser la pile
   b) Repérer l'anode et la cathode
   c) Indiquer le sens de circulation des électrons
   d) Préciser le rôle du pont salin
   e) Le sens de circulation des ions dans le pont salin
2) Fonctionnement de la pile
   a) Déterminer la force électromotrice de la pile.
   b) Calculer le potentiel et les concentrations quand la pile sera usée (on pourra utiliser python pour cette question)
   c) Calculer la quantité d'électricité totale susceptible d'être débitée par cette pile.