Préparation CN – TP 1

Évolution d'un système chimique vers un état final

I - Détermination de l'état final

1. $Q_r = \dfrac{a(C_2H_5OH\,(g))}{a(C_2H_4\,(g))a(H_2O\,(g))}$

   Pour un gaz $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ et $P_i = \frac{n_i}{n_t}P$, on en déduit $\boxed{Q_r = \dfrac{n_3}{n_1 n_2} n_t \dfrac{P^\circ}{P}}$

2. On a $n_1 = n_2 = n_3 = n_0$ et donc $n_t = 3n_0$. Soit $Q_{r,i} = \frac{3}{70} = 4{,}29 \cdot 10^{-2}$.
   On a donc $Q_{r,i} > K^\circ$: la réaction avance dans le sens inverse.

3. On écrit le tableau d'avancement, en ajoutant une colonne pour la quantité de matière totale sous forme gazeuse :

	$C_2H_4\,(g)$	+	$H_2O\,(g)$	$\leftrightharpoons$	$C_2H_5OH\,(g)$	n_t
état initial	n_1^i		n_2^i		n_3^i	$n_t^i = n_1^i + n_2^i + n_3^i$
état courant	$n_1^i - \xi$		$n_2^i - \xi$		$n_3^i + \xi$	$n_t^i - \xi$

   Et donc $\boxed{Q_r(\xi) = \dfrac{(n_3^i + \xi)(n_t^i - \xi)}{(n_1^i - \xi)(n_2^i - \xi)} \dfrac{P^\circ}{P}}$

4. Pour le mélange équimolaire,

$$Q_r(\xi) = \frac{(n_0 + \xi)(3n_0 - \xi)}{(n_0 - \xi)^2} \frac{P^\circ}{P} = \frac{(1 + \frac{\xi}{n_0})(3 - \frac{\xi}{n_0})}{(1 - \frac{\xi}{n_0})^2} \frac{P^\circ}{P} = \frac{(1 + x)(3 - x)}{(1 - x)^2} \frac{P^\circ}{P} \quad \text{en posant} \quad x = \frac{\xi}{n_0}$$

   En appliquant la loi d'action de masse, on peut écrire $Q_r(x_{eq}) = K^\circ$ soit

$$(1 + x)(3 - x) = \frac{P}{P^\circ} K^\circ (1 - x)^2$$

   On remplace les constantes littérales par leurs valeurs numériques :

$$250(-x^2 + 2x + 3) = 70(x^2 - 2x + 1)$$

   et on obtient l'équation du second degré suivante :

$$8x^2 - 16x - 17 = 0$$

   Le discriminant $\Delta = 16^2 + 4 \times 8 \times 17 = 800$ est positif, on a donc deux racines $x_{1,2} = \frac{16 \pm \sqrt{800}}{2 \times 8} = 1 \pm \frac{5\sqrt{2}}{4}$.
   La réaction avançant dans le sens inverse, on garde la racine négative. Au final

$$\boxed{\xi_{eq} = x_{eq} n_0 = -0{,}768 n_0}$$

II - Optimisation d'un procédé chimique : modification de la constante d'équilibre

1. On écrit le tableau d'avancement, en ajoutant une colonne pour la quantité de matière totale sous forme gazeuse :

	$2SO_2\,(g)$	+	$O_2\,(g)$	$\leftrightharpoons$	$2SO_3\,(g)$	n_t
état initial	n_1		n_2		n_3	$n_t = n_1 + n_2 + n_3$
état courant	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$n_3 + 2\xi$	$n_t - \xi$

Le quotient réactionnel est alors, en notant respectivement P_1, P_2 et P_3 les pressions partielles de SO_2, O_2 et SO_3 :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_3}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right)^2\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right)}$$

et donc, en appliquant la loi $P_i = \frac{n_i}{n_t}P$:

$$\boxed{Q_r = \frac{(n_3+2\xi)^2(n_t-\xi)}{(n_1-2\xi)^2(n_2-\xi)}\frac{P^\circ}{P}}$$

3. On détermine l'avancement maximal relatif à chaque réactif. Pour SO_2 : $\xi_{1,max} = \frac{n_1}{2}$, pour O_2 : $\xi_{2,max} = \frac{n_2}{1}$. Et donc

$$\boxed{\xi_{max} = \min\left(\frac{n_1}{2}, n_2\right)}$$

4. La quantité de SO_2 ayant réagi est égale à la quantité initiale moins la quantité restante. D'après le tableau d'avancement, on peut alors écrire

$$\alpha = \frac{n_1-(n_1-2\xi)}{n_1} \quad \text{soit} \quad \boxed{\alpha = \frac{2\xi}{n_1}}$$

III - Optimisation d'un procédé chimique : modification du quotient réactionnel

1. Le tableau d'avancement est :

	$N_2\,(g)$	+	$3H_2\,(g)$	$\leftrightharpoons$	$2NH_3\,(g)$	n_t
état initial	n_1		n_2		n_3	$n_t = n_1+n_2+n_3$
état courant	$n_1-\xi$		$n_2-3\xi$		$n_3+2\xi$	$n_t-2\xi$

En reprenant un raisonnement similaire à celui tenu pour les exercices précédents, on trouve

$$\boxed{Q_r = \frac{(n_3+2\xi)^2(n_t-2\xi)^2}{(n_1-\xi)(n_2-3\xi)^3}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}$$

2. Une fois l'équilibre atteint, on a $Q_r = K^\circ$
   - Si on augmente P, Q_r va diminuer car P est au dénominateur dans l'expression de Q_r tandis que K°, qui ne dépend que de T, va rester constant. On aura alors $Q_r < K^\circ$: <u>la réaction va redémarrer dans le sens direct</u>.
   - Si on diminue P, Q_r va augmenter et on aura alors $Q_r > K^\circ$: <u>la réaction va redémarrer dans le sens inverse</u>.

   On voit que, que la pression augmente ou diminue, la réaction redémarre dans le sens qui va avoir tendance à s'opposer à cette cause : si P augmente, la réaction avance dans le sens direct, on consomme 4 mol de gaz pour en former seulement 2 : la quantité totale de matière sous forme gazeuse va diminuer, ce qui aura tendance à faire baisser la pression. On aura le même effet dans le sens inverse si P diminue. Cette loi générale, dite de *modération*, s'appelle la loi de LE CHÂTELIER.

3. Comme vu précédemment, $\alpha = \frac{n_1-(n_1-\xi)}{n_1}$ et donc à l'équilibre $\boxed{\alpha = \frac{\xi_{eq}}{n_1}}$

4. Par définition $x = \frac{n(NH_3)}{n_{total}}$ et donc $\boxed{x = \frac{n_3+2\xi}{n_t-2\xi}}$