

2.3 Correction Planche 3

Exercice : Mélange gazeux industriel et équilibre

Partie 1 : Caractérisation d'un mélange gazeux

1. Quantités de matière

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{8,0}{32,0} = 0,25 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{12,0}{16,0} = 0,75 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,25 \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{CH}_4} = 0,75 \text{ mol}$$

2. Fractions molaires et massiques

Quantité totale : $n_{\text{tot}} = 0,25 + 0,75 = 1,00 \text{ mol}$

Fractions molaires :

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0,25}{1,00} = 0,25$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{0,75}{1,00} = 0,75$$

Masse totale : $m_{\text{tot}} = 8,0 + 12,0 = 20,0 \text{ g}$

Fractions massiques :

$$w_{\text{O}_2} = \frac{8,0}{20,0} = 0,40$$

$$w_{\text{CH}_4} = \frac{12,0}{20,0} = 0,60$$

$$x_{\text{O}_2} = 0,25 \quad ; \quad x_{\text{CH}_4} = 0,75 \quad ; \quad w_{\text{O}_2} = 0,40 \quad ; \quad w_{\text{CH}_4} = 0,60$$

3. Pression totale

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}RT}{V} = \frac{1,00 \times 8,314 \times 273}{20,0} = \frac{2,270 \times 10^3}{20,0} = 113,5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{tot}} = 1,14 \times 10^{-3} \text{ bar}$$

4. Pressions partielles

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \times P_{\text{tot}} = 0,25 \times 113,5 = 28,4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{CH}_4} = x_{\text{CH}_4} \times P_{\text{tot}} = 0,75 \times 113,5 = 85,1 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 28,4 \text{ Pa} \quad ; \quad P_{\text{CH}_4} = 85,1 \text{ Pa}$$

5. Vérification de la loi de Dalton

La loi de Dalton stipule que : $P_{\text{tot}} = \sum P_i$

Vérifions : $P_{\text{O}_2} + P_{\text{CH}_4} = 28,4 + 85,1 = 113,5 \text{ Pa} = P_{\text{tot}}$

La loi de Dalton est vérifiée

Partie 2 : Équilibre de synthèse du trioxyde de soufre

6. Tableau d'avancement

	$2 \text{ SO}_2(\text{g}) +$	$\text{O}_2(\text{g}) =$	$2 \text{ SO}_3(\text{g})$
État initial	2,0	1,5	0
En cours	$2,0 - 2\xi$	$1,5 - \xi$	2ξ
État final	$2,0 - 2\xi_{eq}$	$1,5 - \xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$

7. Expression de Q_r

Pour la réaction $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$:

$$Q_r = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 \times a_{\text{O}_2}} = \frac{(P_{\text{SO}_3}/P^o)^2}{(P_{\text{SO}_2}/P^o)^2 \times (P_{\text{O}_2}/P^o)}$$

Avec $P^o = 1 \text{ bar}$:

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

8. Proportions stœchiométriques

Pour que les réactifs soient en proportions stœchiométriques, il faudrait :

$$\frac{n_{\text{SO}_2}^0}{2} = \frac{n_{\text{O}_2}^0}{1}$$

Vérifions : $\frac{2,0}{2} = 1,0$ et $\frac{1,5}{1} = 1,5$

On a $1,0 \neq 1,5$

Les réactifs ne sont pas en proportions stœchiométriques

SO_2 est le réactif limitant car $\frac{2,0}{2} < \frac{1,5}{1}$.

9. Avancement à l'équilibre

À l'équilibre, $P_{\text{SO}_2} = 0,12 \text{ bar}$ et $P_{\text{tot}} = 2,8 \text{ bar}$.

D'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{SO}_2} = 2,0 - 2\xi_{eq}$$

La pression partielle s'écrit :

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{tot}}} \times P_{\text{tot}} = \frac{2,0 - 2\xi_{eq}}{n_{\text{tot}}} \times P_{\text{tot}}$$

Or $n_{\text{tot}} = (2,0 - 2\xi_{eq}) + (1,5 - \xi_{eq}) + 2\xi_{eq} = 3,5 - \xi_{eq}$

Donc :

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{2,0 - 2\xi_{eq}}{3,5 - \xi_{eq}} \times P_{\text{tot}}$$

$$0,12 = \frac{2,0 - 2\xi_{eq}}{3,5 - \xi_{eq}} \times 2,8$$

$$0,12(3,5 - \xi_{eq}) = 2,8(2,0 - 2\xi_{eq})$$

$$0,42 - 0,12\xi_{eq} = 5,6 - 5,6\xi_{eq}$$

$$5,6\xi_{eq} - 0,12\xi_{eq} = 5,6 - 0,42$$

$$5,48\xi_{eq} = 5,18$$

$$\xi_{eq} = \frac{5,18}{5,48} = 0,945 \text{ mol}$$

$$\xi_{eq} = 0,95 \text{ mol}$$

10. Quantités et pressions partielles à l'équilibre

Quantités de matière :

$$n_{\text{SO}_2} = 2,0 - 2 \times 0,95 = 0,10 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 1,5 - 0,95 = 0,55 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_3} = 2 \times 0,95 = 1,90 \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}} = 3,5 - 0,95 = 2,55 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = 0,10 \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{O}_2} = 0,55 \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{SO}_3} = 1,90 \text{ mol}$$

Pressions partielles :

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{0,10}{2,55} \times 2,8 = 0,11 \text{ bar} \approx 0,12 \text{ bar (cohérent)}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,55}{2,55} \times 2,8 = 0,60 \text{ bar}$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{1,90}{2,55} \times 2,8 = 2,09 \text{ bar}$$

$$P_{\text{SO}_2} = 0,12 \text{ bar} \quad ; \quad P_{\text{O}_2} = 0,60 \text{ bar} \quad ; \quad P_{\text{SO}_3} = 2,1 \text{ bar}$$

11. Vérification de l'équilibre

Calculons le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}} = \frac{(2,09)^2}{(0,12)^2 \times 0,60} = \frac{4,37}{0,0144 \times 0,60} = \frac{4,37}{8,64 \times 10^{-3}} = 506$$

On trouve $Q_r \approx 5,1 \times 10^2$

Comparaison avec $K^o = 2,5 \times 10^3$: les valeurs sont du même ordre de grandeur. La petite différence provient des arrondis.

Le système est bien à l'équilibre (aux erreurs d'arrondis près)

12. Taux d'avancement et type de réaction

Le réactif limitant est SO_2 , donc :

$$\xi_{\max} = \frac{n_{\text{SO}_2}^0}{2} = \frac{2,0}{2} = 1,0 \text{ mol}$$

Taux d'avancement :

$$\tau = \frac{\xi_{\text{eq}}}{\xi_{\max}} = \frac{0,95}{1,0} = 0,95 = 95\%$$

$$\tau = 95\%$$

Avec $K^o = 2,5 \times 10^3$ et $10^{-4} < K^o < 10^4$, la réaction est **équilibrée** mais avec un fort déplacement vers les produits (quasi-quantitative).

13. Moyens d'augmenter le rendement en SO_3

Moyen 1 : Augmenter la pression totale

Le quotient réactionnel s'écrit $Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$.

Si on augmente la pression, toutes les pressions partielles augmentent proportionnellement : $P_i \rightarrow kP_i$ avec $k > 1$.

$$Q_r' = \frac{(kP_{\text{SO}_3})^2}{(kP_{\text{SO}_2})^2 \times (kP_{\text{O}_2})} = \frac{k^2 P_{\text{SO}_3}^2}{k^3 P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}} = \frac{1}{k} Q_r$$

Donc $Q_r' < Q_r$, et si $Q_r < K^o$ initialement, alors $Q_r' < K^o$ encore plus, ce qui favorise le sens direct.

Interprétation : La réaction produit 2 molécules gazeuses à partir de 3 (diminution du nombre de moles). Une augmentation de pression favorise donc le sens qui diminue le nombre de molécules gazeuses, c'est-à-dire le sens direct.

Moyen 2 : Retirer SO_3 en continu (ou ajouter des réactifs)

Si on retire SO_3 , on diminue le numérateur de Q_r , donc $Q_r < K^o$ et le système évolue dans le sens direct pour reformer du SO_3 .

De même, ajouter SO_2 ou O_2 en excès diminue Q_r et favorise la formation de SO_3 .

Augmenter la pression ou retirer SO_3 en continu (ou ajouter des réactifs)