

T.D. χ_4 : Déplacement ou rupture d'équilibres

Exercice 1 Variance d'un système

Déterminer la variance des systèmes sièges des équilibres suivants :

1. Premier système où $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$.
2. Second système où $\text{C}(\text{cr}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$.
3. Troisième système où $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6(\text{cr})$.

Étudier, pour chaque système, les trois cas suivants et interpréter les valeurs trouvées, le réacteur contenant initialement

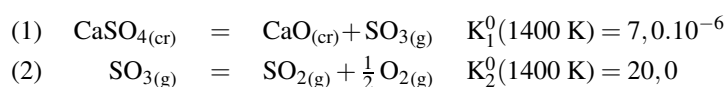
- a) tous les constituants en proportions quelconques ;
- b) les réactifs seuls et en proportions quelconques ;
- c) les réactifs seuls et en proportions stœchiométriques.

Exercice 2 Déplacement par ajout d'un gaz actif

Déterminer l'influence de l'ajout, à pression et température constantes, de dihydrogène ou de diazote ou d'ammoniac sur l'équilibre de synthèse de l'ammoniac $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$.

Exercice 3 Du gypse au dioxyde de soufre

La décomposition thermique du gypse, CaSO_4 , met en jeu les deux équilibres suivants :



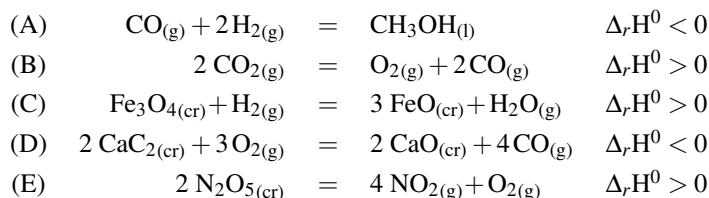
1. Déterminer la variance du système obtenu en partant de CaSO_4 seul. Interpréter le résultat obtenu.
2. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre, CaSO_4 étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1400 K.
3. En pratique, on ajoute de la silice SiO_2 au sulfate de calcium ; l'équilibre (1) est alors remplacé par l'équilibre (3) :



- a. Déterminer la constante de l'équilibre, noté (4), $\text{CaO}(\text{cr}) + \text{SiO}_2(\text{cr}) = \text{CaSiO}_3(\text{cr})$.
- b. Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de la silice.

Exercice 4 Déplacement d'équilibres

Les équilibres (A), (B), (C), (D) et (E) suivants sont réalisés en introduisant, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :



Déterminer l'effet sur ces équilibres :

1. d'une élévation isobare de la température ;
2. d'une augmentation isotherme de la pression ;
3. de l'introduction d'un constituant inactif gazeux à température et volume constants ;
4. de l'introduction d'un constituant inactif gazeux à température et pression constantes ;

Exercice 5 Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

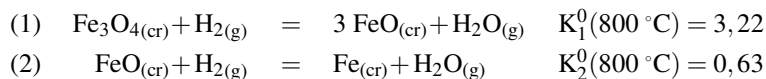
L'oxyde de mercure (II) HgO se dissocie en mercure et dioxygène selon $2\text{HgO}(\text{cr}) = 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant $V = 1,00 \text{ L}$, porté ensuite à 500°C . À l'équilibre, la pression totale vaut $p = 3,90 \text{ bar}$. On donne $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la variance du système siège de l'équilibre.
2. Montrer que l'équilibre ne s'établit que si m est au moins égale à une valeur m_0 que l'on calculera.
3. Un système contient $\text{HgO}(\text{cr})$, $\text{Hg}(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ en équilibre. Préciser l'évolution de ce système après introduction à l'équilibre, la température et le volume étant maintenus constants,
 - a. d'oxyde de mercure (II) ;
 - b. de dioxygène ;
 - c. de mercure liquide en excès (à l'équilibre, le système contient du mercure liquide et gazeux).
4. Calculer la variance du système dans le dernier des cas précédents.

Exercice 6 Réduction des oxydes de fer

À 800 °C, la réduction de la magnétite Fe_3O_4 implique deux équilibres :



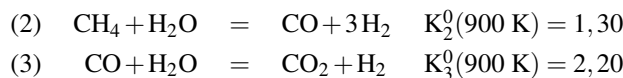
Dans un réacteur de volume constant $V = 40,0 \text{ L}$, on introduit 4 moles de Fe_3O_4 et une quantité n de dihydrogène.

- Déterminer la valeur minimale que doit prendre n pour que :
 - l'équilibre (1) s'établisse ;
 - toute la magnétite soit réduite en oxyde de fer (II) ;
 - l'équilibre (2) s'établisse ;
 - le réacteur contienne un mélange équimolaire de Fe et de FeO.
- Déterminer la pression totale dans le dernier des cas précédents.

Exercice 7 Équilibres simultanés

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

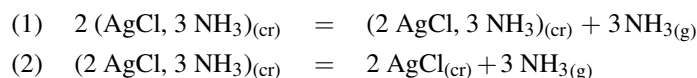
- La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1100 K. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1100 K.
 - Comparer le dernier résultat avec celui obtenu à partir des valeurs données par une table de données thermodynamiques :
 $\Delta_f H^0(\text{CO}) = -110,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- À 1500 K et sous 1,0 bar, le taux de dissociation de l'eau vapeur en dihydrogène et dioxygène est égal à $2,21 \cdot 10^{-4}$. Dans les mêmes conditions de température et de pression, le taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène est de $4,8 \cdot 10^{-4}$. En déduire, à 1500 K, la constante K_1^0 de l'équilibre (1).
- Calculer la variance du système à l'équilibre, le mélange initial contenant a mol de CO et b mol de H_2O . Interpréter le résultat.
- On réalise la réaction à partir d'un mélange initial contenant du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau. On souhaite étudier l'influence des proportions initiales ; on pose r , le rapport des fractions molaires de H_2O et CO à l'équilibre : $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$.
 - Trouver la relation liant, à l'équilibre, $x(\text{CO}_2)$, r et K_1^0 .
 - Calculer la valeur de r pour laquelle la fraction molaire des produits est maximale. Déterminer les proportions initiales de réactifs conduisant, dans ces conditions, au meilleur rendement à l'équilibre.
- On envisage la réaction de conversion du méthane par la vapeur d'eau à 900 K, sous une pression totale P , à partir d'un mélange initial contenant 4 moles d'eau et 1 mole de méthane. Le système est le siège des deux équilibres :



Déterminer la pression totale p pour laquelle, à l'équilibre, $n(\text{CO}_2) = 0,50 \text{ mol}$; en déduire la composition du système.

Exercice 8 Ammoniacates

L'ammoniac donne, avec le chlorure d'argent, deux ammoniacates de formules $(2 \text{AgCl}, 3 \text{NH}_3)$ et $(\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3)$ qui se dissocient selon les équilibres hétérogènes endothermiques suivants :



- Calculer la variance d'un système siège de l'un de ces équilibres. Conclure.
- Déterminer l'influence sur un tel système :
 - d'une augmentation isotherme de la pression d'ammoniac ;
 - d'une augmentation isobare de la température.
- On donne les expressions de $p(\text{NH}_3)$ en fonction de T (en K) pour chacun des équilibres :

$$(1) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = 18,5 - \frac{5,18 \cdot 10^3}{T} \qquad (2) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = 15,6 - \frac{4,51 \cdot 10^3}{T}$$

- Tracer les courbes $\ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, dans l'intervalle $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$.
 - Donner la signification des différents domaines délimités par ces courbes.
 - Établir, pour chacun des équilibres, les expressions $\Delta_r G_i^0 = g(T)$.
 - Déterminer, pour chacun des équilibres, les valeurs de $\Delta_r H_i^0$ et $\Delta_r S_i^0$ supposées constantes dans l'intervalle $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$.
- Une mole de chlorure d'argent est placée dans un récipient de volume invariable égal à $0,100 \text{ m}^3$ préalablement vide, puis une quantité n d'ammoniac est lentement introduite. Le récipient est maintenu à $T = 273 \text{ K}$. Tracer, en le justifiant, le graphe $p(\text{NH}_3) = h(n)$ pour $n \in [0; 6]$.

Quelques indications ou solutions...

Exercice 1

1. $v = 4$, $v = 3$ puis $v = 2$.
2. $v = 2$.
3. Je vous le laisse...

Exercice 2

Ajout de dihydrogène : sens direct. Ajout d'ammoniac : sens indirect. Ajout de diazote : sens direct si $x(\text{N}_2) < 1/2$...

Exercice 3

1. Monovariant.
2. $p(\text{SO}_3) = 7.10^{-6}$ bar, $p(\text{O}_2) = 1,7.10^{-3}$ bar, $p(\text{SO}_2) = 3,4.10^{-3}$ bar.
3. $K_4^0(1400 \text{ K}) = 1,43.10^5$ puis $p(\text{SO}_2) = 9,28$ bar.

Exercice 4

Variances respectives (à titre complémentaire) : 1, 2, 2, 2, 1. Pas d'indication sur les effets...

Exercice 5

1. Monovariant.
2. $m_0 = 8,76$ g.
3. Pas d'évolution ; sens indirect ; pas d'évolution.
4. Monovariant.

Exercice 6

1. Respectivement, $n = 0^+$ mol, $n = 5,24$ mol, $n = 10,35$ mol, $n = 25,87$ mol.
2. $p = 57,7$ bar.

Exercice 7

1. $\Delta_r H^0 = -32,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à comparer avec $\Delta_r H^0 = -40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
2. $K_1^0 = 0,312$.
3. Divariant.
4. $K_1^0 = \frac{x(\text{CO}_2)^2 (1+r)^2}{r(1-2x(\text{CO}_2))^2}$; ensuite, on trouve $r = 1$...
5. $p = 3,18$ bar. Composition du système : $n(\text{CH}_4) = 0,28$ mol, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,78$ mol, $n(\text{CO}) = 0,22$ mol et $n(\text{H}_2) = 2,66$ mol.

Exercice 8

Pas d'indication... Il s'agit néanmoins d'un exercice très important avec un ensemble de raisonnements classiques.