

## T.D. $\chi_4$ : 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

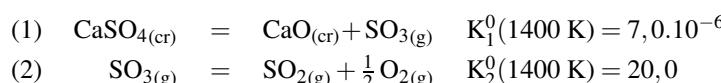
- a) tous les constituants en proportions quelconques ;
- b) les réactifs seuls et en proportions quelconques ;
- c) les réactifs seuls et en proportions stœchiométriques.

### 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,  $\text{CaSO}_4$ , met en jeu les deux équilibres suivants :



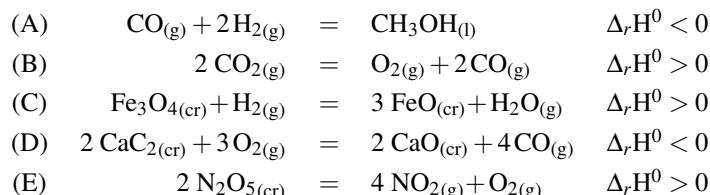
1. Déterminer la variance du système obtenu en partant de  $\text{CaSO}_4$  seul. Interpréter le résultat obtenu.
2. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre,  $\text{CaSO}_4$  étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1400 K.
3. En pratique, on ajoute de la silice  $\text{SiO}_2$  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 constants ;

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

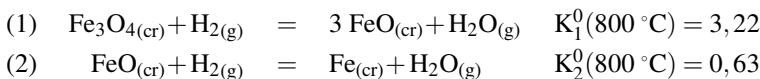
L'oxyde de mercure (II)  $\text{HgO}$  se dissocie en mercure et dioxygène selon  $2\text{HgO}(\text{cr}) = 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ .

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  $500^\circ\text{C}$ . À l'équilibre, la pression totale vaut  $p = 3,90 \text{ bar}$ . On donne  $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g.mol}^{-1}$ .

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  implique deux équilibres :



Dans un réacteur de volume constant  $V = 40,0 \text{ L}$ , on introduit 4 moles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et une quantité  $n$  de dihydrogène.

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

## Exercice 7 Équilibres simultanés

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

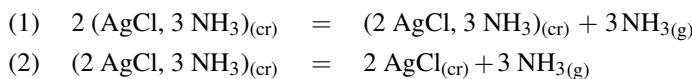
1. a. La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1100 K. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1100 K.
- b. Comparer le dernier résultat avec celui obtenu à partir des valeurs données par une table de données thermodynamiques :  $\Delta_f H^0(\text{CO}) = -110,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$   $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$   $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
2. 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).
3. Calculer la variance du système à l'équilibre, le mélange initial contenant  $a$  mol de CO et  $b$  mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . Interpréter le résultat.
4. 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  $\text{H}_2\text{O}$  et CO à l'équilibre :  $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$ .
  - a. Trouver la relation liant, à l'équilibre,  $x(\text{CO}_2)$ ,  $r$  et  $K_1^0$ .
  - b. 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.
5. 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 :
 
$$(2) \quad \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad K_2^0(900 \text{ K}) = 1,30$$

$$(3) \quad \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad K_3^0(900 \text{ K}) = 2,20$$

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 AgCl, 3 NH<sub>3</sub>) et (AgCl, 3 NH<sub>3</sub>) qui se dissocient selon les équilibres hétérogènes endothermiques suivants :



1. Calculer la variance d'un système siège de l'un de ces équilibres. Conclure.
2. Déterminer l'influence sur un tel système :
  - a. d'une augmentation isotherme de la pression d'ammoniac ;
  - b. d'une augmentation isobare de la température.
3. On donne les expressions de  $p(\text{NH}_3)$  en fonction de T (en K) pour chacun des équilibres :
 
$$(1) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = 18,5 - \frac{5,18 \cdot 10^3}{T}$$

$$(2) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = 15,6 - \frac{4,51 \cdot 10^3}{T}$$
  - a. Tracer les courbes  $\ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , dans l'intervalle [250,0 K ; 333,3 K].
  - b. Donner la signification des différents domaines délimités par ces courbes.
  - c. Établir, pour chacun des équilibres, les expressions  $\Delta_r G_i^0 = g(T)$ .
  - d. 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 K ; 333,3 K].
4. Une mole de chlorure d'argent est placée dans un récipient de volume invariable égal à 0,100 m<sup>3</sup> préalablement vide, puis une quantité  $n$  d'ammoniac est lentement introduite. Le récipient est maintenu à T = 273 K. Tracer, en le justifiant, le graphe  $p(\text{NH}_3) = h(n)$  pour  $n \in [0; 6]$ .

**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  $x(N_2) < 1/2 \dots$

**Exercice 3**

1. Monovariant.
2.  $p(SO_3) = 7.10^{-6}$  bar,  $p(O_2) = 1,7.10^{-3}$  bar,  $p(SO_2) = 3,4.10^{-3}$  bar.
3.  $K_4^0(1400\text{ K}) = 1,43.10^5$  puis  $p(SO_2) = 9,28$  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.  $\Delta_rH^0 = -32,2$  kJ.mol $^{-1}$  à comparer avec  $\Delta_rH^0 = -40,9$  kJ.mol $^{-1}$ .
2.  $K_1^0 = 0,312$ .
3. Divariant.
4.  $K_1^0 = \frac{x(CO_2)^2(1+r)^2}{r(1-2x(CO_2))^2}$ ; ensuite, on trouve  $r = 1 \dots$
5.  $p = 3,18$  bar. Composition du système :  $n(CH_4) = 0,28$  mol,  $n(H_2O) = 2,78$  mol,  $n(CO) = 0,22$  mol et  $n(H_2) = 2,66$  mol.

**Exercice 8**

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