

Exercices : 21 - Équilibres chimiques

A. Composition et constante d'équilibre

1. Craquage du propane

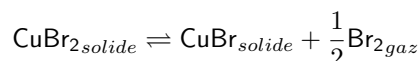
On étudie à 25 °C la réaction de craquage du propane C_3H_8 en propène C_3H_6 qui forme du dihydrogène H_2 . A cette température l'enthalpie libre standard de la réaction est $\Delta_r G^\circ = 86,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La pression est égale à tout instant à la pression atmosphérique $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.

1. Écrire l'équation de la réaction et construire un tableau d'avancement sachant qu'il n'y a que du propane au départ de la réaction.
2. En déduire l'expression de la constante d'équilibre en fonction du taux d'avancement à l'équilibre.
3. Calculer numériquement le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre.
4. On souhaite améliorer le rendement de la conversion du propane et propène et porter le taux d'avancement à 90%. Calculer alors la valeur que devrait prendre la constante d'équilibre.
5. Quel(s) facteur(s) peut-on modifier pour, à partir de la situation présentée initialement, améliorer le taux de conversion et ainsi espérer atteindre 90% ?

Réponses : $K_p = 8 \times 10^{-16}$, $K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\circ}$; $\alpha = 3 \times 10^{-8}$; $K_p = 4,3$; température et surtout augmenter la pression.

2. État d'équilibre et influence du volume

On étudie la réaction suivante :



A la température $T = 580 \text{ K}$, la pression d'équilibre est de 328 mmHg. On rappelle que l'unité de pression mmHg (millimètre de mercure, dont le symbole chimique est Hg) est telle que 760 mmHg correspond à une pression de 1 bar.

Dans un récipient vide d'air de volume 5 L maintenu à 580 K, on introduit 0,5 mol de $\text{CuBr}_{2\text{solide}}$.

1. Déterminer à la température donnée, la constante de l'équilibre.
2. Déterminer la composition de l'état d'équilibre final.
3. Quel volume faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre ($\text{CuBr}_{2\text{solide}}$) disparaisse ?

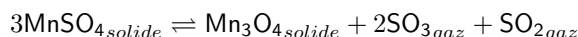
3. Oxydation du dioxyde de soufre

On étudie, sous 1 bar et à 800 K, la réaction $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ en phase homogène gazeuse, pour laquelle $K = 3,05 \times 10^{-2}$ à cette température.

1. Quelle est la fraction molaire x de SO_3 à l'équilibre si on part d'une mole de SO_2 et deux moles de O_2 ?
2. Même question, mais la réaction ayant lieu dans l'air, on part d'une mole de SO_2 , deux moles de O_2 et huit moles de N_2 .
3. On note y la fraction molaire en O_2 du mélange initial, qui ne contenait que SO_2 et O_2 . Étudier les variations de x en fonction de y . Commenter.

4. Équilibres simultanés

Le système des corps entrant dans les deux réactions suivantes est à l'équilibre sous une pression $p = 1 \text{ bar}$:



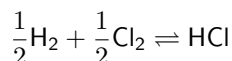
Au début de la réaction le sulfate de manganèse $\text{MnSO}_{4\text{solide}}$ est seul présent. A l'équilibre général obtenu, on mesure une pression partielle en dioxyde de soufre $\text{SO}_{2\text{gaz}}$. On trouve qu'elle vaut 0,71 bar.

1. Calculer la variance du système global.
2. Construire un tableau d'avancement pour chacune des deux réactions, on appellera ξ_1 et ξ_2 , respectivement, les avancements des deux réactions.
3. Donner la composition de l'état d'équilibre général.
4. Calculer les constantes d'équilibres de chacune des deux réactions.

B. Lois de Van't Hoff

5. Formation du chlorure d'hydrogène

On étudie la réaction de formation du chlorure d'hydrogène écrite dans la stoechiométrie suivante :



où tous les corps sont à l'état gazeux. A 298 K, l'enthalpie standard de la réaction est $\Delta_r H^\circ = -92, 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On donne les capacités thermiques molaires à pression constante (pour la pression standard) dans le tableau ci-dessous :

	H ₂	Cl ₂	HCl
c_p° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	30,5	36,8	30,5

1. Calculer à la température de 1023 K, l'enthalpie standard de la réaction. Commenter le résultat en comparant à l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
2. Calculer le rapport des constantes d'équilibres à 1023 K et à 298 K. Conclure quant à l'influence de la température sur la formation du chlorure d'hydrogène.

Réponses : $\Delta_r c_p^\circ = -3, 15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ(1023 \text{ K}) = -94, 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, peu de variation, $K_2 = K_1 \exp -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, $\frac{K_2}{K_1} = 2, 8 \times 10^{-12}$, meilleur à basse température.

6. Formation de l'oxygène atomique

L'enthalpie de liaison de O₂ est égale à 493 kJ · mol⁻¹ à 25 °C. La capacité thermique isobare de O₂ est $c_{p,\text{O}_2} = 29, 4 + 3, 8 \times 10^{-3} \times T$ et celle de l'atome d'oxygène $c_{p,\text{O}} = 21, 1 + 1, 2 \times 10^{-3} \times T$ (en J · K⁻¹ · mol⁻¹ si T est en K).

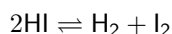
Le taux de dissociation de O₂ en oxygène atomique est égal à 30% à 2500 °C sous 1 bar.

1. Commenter les valeurs numériques de c_{p,O_2} et $c_{p,\text{O}}$.
2. Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction O₂ ⇌ 2O à 500 K.
3. Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

C. Affinité chimique et sens de l'évolution d'une réaction

7. Équilibre ou situation évolutive

On étudie l'équilibre en phase gazeuse :



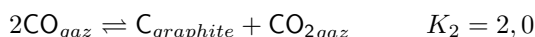
Dans un récipient vide de volume $V = 6 \text{ L}$, on introduit 2 moles d'iode d'hydrogène gazeux. La température est maintenue constante égale à $T_1 = 900 \text{ K}$. A l'équilibre, la pression partielle de dihydrogène vaut $p_{\text{H}_2} = 3, 1 \text{ bar}$.

1. Calculer la pression initiale. En déduire la pression p_T totale à l'équilibre.
2. Exprimer et calculer la constante d'équilibre K_1 en fonction de p_{H_2} et p_T .
3. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α de HI à l'équilibre.
4. Le mélange gazeux initial est constitué de 2 moles de HI, 1 mole de I₂. Le système est-il à l'équilibre? Sinon dans quel sens évolue-t-il?

Réponses : $p_i = 24, 9 \text{ bar}$, $p_T = p_i$, $K_1 = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{(p_T - 2p_{\text{H}_2})^2}$, $K_1 = 2, 75 \times 10^{-2}$, $\alpha = 0, 25$, $\mathcal{A} \rightarrow +\infty$, évolution sens (1).

8. Fabrication du Germanium

On considère à 950 K l'équilibre de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone et l'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone :

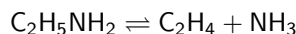


1. Dans une enceinte fermée de 30 L, maintenue à 950 K, on introduit 10 moles de monoxyde de carbone après avoir éliminé l'air présent. L'équilibre de dismutation étant établi, calculer le nombre de moles des divers corps présents ainsi que les pressions partielles des gaz.
2. À partir du système de la question 1, on ajoute à 950 K, 5 moles de monoxyde de germanium. Calculer l'affinité chimique de la réaction de réduction et en déduire que le germanium n'apparaît pas.

3. On part du système de la question 2 et on fait varier le volume de l'enceinte à 950 K. À partir de quel volume le premier équilibre est-il établi? Quel volume faudrait-il atteindre pour que le carbone solide disparaisse? En déduire le nombre de moles de germanium et d'oxyde de germanium présents.

9. Décomposition de l'éthylamine

On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



Sa constante d'équilibre vaut : $K_{450\text{ K}} = 0,81$ à $T = 450\text{ K}$ et $K_{500\text{ K}} = 1,82$ à $T = 500\text{ K}$.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction, commenter.
2. On introduit, à $T = 480\text{ K}$, dans une enceinte initialement vide de volume invariable $V = 10\text{ L}$ une mole d'éthylamine. Déterminer la variance de ce système et calculer sa composition à l'équilibre.

D. Potentiels chimiques et affinité chimique

10. Formation d'un complexe

On étudie la formation de l'ion tribromure Br_3^- . On donne les potentiels chimiques standard suivants à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

espèce	Br^-	Br_3^-	Br_2	Br_2	Br_2
forme	solution aqueuse	solution aqueuse	solution aqueuse	liquide	gaz
$\mu^\circ, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-102,8	-105,8	+4,1	0	+3,1

1. Calculer à $25\text{ }^\circ\text{C}$ la constante de formation de l'ion complexe tribromure.
2. Une solution aqueuse contient $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de bromure de potassium; on ajoute dans cette solution un excès de dibrome liquide.
Déterminer la variance du système.
Caractériser quantitativement l'état d'équilibre dans les différentes phases présentes.
3. Que se passera-t-il si la solution est mise en présence d'une atmosphère ouverte sous la pression de 1 bar?

Réponses : $\Delta_r G_1^\circ = 1,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_1 = 0,64$; $v = 5 + 1 - 2 - 3 = 1$, $\Delta_r G_2^\circ = 4,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_2 = 0,19$, $[\text{Br}_{2\text{aq}}] = 0,19\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-] = 0,89\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}_{3\text{aq}}^-] = 0,11\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; équilibre supplémentaire $\Delta_r G_3^\circ = 3,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $p_{\text{Br}_2} = 0,29\text{ bar}$.