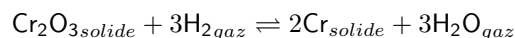


Exercices : 22 - Déplacements des équilibres

A. Effet de la température

1. Obtention de chrome

On étudie la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par le couple dihydrogène-vapeur d'eau :



en mesurant à différentes températures la pression partielle p de la vapeur d'eau à l'équilibre pour une pression partielle en dihydrogène égale à 1 bar :

t (°C)	932	966	1002	1138	1427
p (mbar)	0,366	0,620	0,880	2,95	25,6

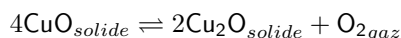
On donne l'enthalpie de formation de la vapeur d'eau (indépendante de la température) égale à $-249,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction et l'enthalpie de formation de l'oxyde de chrome.
2. Dans un récipient de volume fixé à 10 L, initialement vide en maintenu à 932 °C, on introduit 0,1 mol de dihydrogène et 5×10^{-4} mol d'oxyde de chrome. Déterminer l'état d'équilibre.
3. Quels sont les effets de la température sur cet équilibre ?
4. Quelle devrait être la température pour observer la réduction totale de l'oxyde de chrome ?

Réponses : $K = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^3$, $K_{1205 \text{ K}} = 4,9 \times 10^{-11}$, $K_{1700 \text{ K}} = 1,7 \times 10^{-5}$, $\Delta_r H^\circ = 438 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ = -1186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_{1275 \text{ K}} = 6,8 \times 10^{-10}$, $\xi = 3 \times 10^{-5}$; $\Delta_r H^\circ > 0$, sens (1) favorisé si T augmente; il faut $\xi = 5 \times 10^{-4}$, $K_{T_0} = 3,5 \times 10^{-6}$ et $T_0 = 1619 \text{ K}$.

2. Les oxydes de cuivre

Soit l'équilibre hétérogène :



pour lequel on suppose que l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température.

1. A $T_1 = 1223 \text{ K}$, on mesure la pression d'équilibre $p_1 = 4660 \text{ Pa}$; à $T_2 = 1323 \text{ K}$ on a $p_2 = 29610 \text{ Pa}$. En déduire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, maintenu à 1273 K, on place 0,1 mol de CuO, 0,01 mol de Cu_2O et n moles de dioxygène.

2. Calculer numériquement l'affinité \mathcal{A} du système et prévoir l'évolution du système dans les deux cas suivants :
 - $n = 0,01$
 - $n = 0,02$
3. Calculer, dans le premier cas, les quantités en mol des trois constituants à l'équilibre.
4. A partir de l'équilibre obtenu, on fait varier la température T de $dT = 1 \text{ K}$, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens la réaction se produit-elle ?

3. Octane et eau

On considère l'équilibre réalisé en phase gazeuse homogène de réaction de l'octane C_8H_{18} avec l'eau, donnant exclusivement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

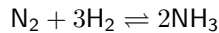
La constante de cet équilibre, écrit pour une mole d'octane, est donnée par $\ln K = A - \frac{B}{T}$ où $A = 101,7$ et $B = 67970 \text{ K}$.

1. Écrire le bilan de la réaction et calculer son enthalpie de réaction en fonction de la température.
2. On part d'un mélange initial stœchiométrique en CO et H_2 et on appelle f la fraction de CO transformée. À quelle température T_0 obtient-on $f = 99\%$? On travaille sous une pression $p = 1 \text{ bar}$.
3. Quel est le sens de variation de f si la température T augmente à pression p constante ?
Quel est le sens de variation de f si la pression p augmente à température T constante ?
Application : on passe de T_0 à $T_0 + \delta T$ à pression constante. Si $p = 1 \text{ bar}$, calculer δT pour que f passe à 0,989.

B. Effet de la pression

4. Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction en phase gazeuse :



On donne $K(723 \text{ K}) = 5,2 \times 10^{-5}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

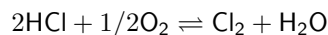
La réaction est effectuée à une température constante T , à partir d'un mélange de diazote et de dihydrogène réalisé dans les proportions stœchiométriques et à pression totale p maintenue constante. On définit le rendement r de la réaction par le rapport de la quantité d'ammoniac obtenue à celle qui serait obtenue si la réaction est totale.

1. Écrire la relation littérale entre le rendement r , la constante d'équilibre K et la pression totale p . Étudier la variation du rendement avec la pression. Conclure.
2. Le mélange (1 mol de N_2 et 3 mol de H_2) est réalisé à une température constante T de 723 K et sous une pression totale p , maintenue constante de 30 bar. Calculer le rendement r et les pressions partielles des différents gaz obtenus.
3. Que vaudrait le rendement r , si la pression totale, maintenue constante était de 1 bar, la constitution du mélange initial et la température restant inchangées ?

Réponses : $K = \frac{8r^2(2-r)^2}{81(1-r)^4} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$, p augmente, r augmente ; $r = 23\%$, $p_{\text{NH}_3} = 3,9 \text{ bar}$, $p_{\text{N}_2} = 6,5 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2} = 19,6 \text{ bar}$; $r \simeq 1\%$.

5. Obtention de dichlore

On considère l'équilibre en phase gazeuse :



A 5 moles d'air, on mélange 2 moles de HCl. On porte l'ensemble à 350 °C, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. L'équilibre chimique étant atteint, la fraction molaire en dioxygène est $x = 0,088$.

1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 350 °C.
2. Comment va évoluer x si la pression totale est portée à 10 bar ?
3. Donner une valeur approchée de x .
4. Conclure sur l'influence de la pression.

C. Effet de l'introduction d'un constituant

6. Équilibre de Boudouard

Dans un réacteur de 1 L, initialement vide, on introduit du carbone solide en excès et 0,1 mol de dioxyde de carbone gazeux. On porte l'ensemble à 1000 °C. L'équilibre, dit de Boudouard, s'établit :

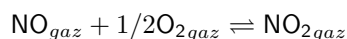


La densité, par rapport à l'air, des gaz à l'équilibre est égale à 1,24.

1. Rappeler la définition de la densité d'un gaz par rapport à l'air. Comment adapter cette définition dans le cas d'un mélange de gaz ?
2. Calculer la pression p ainsi que la constante d'équilibre K .
3. On introduit dans des conditions isothermes et isobares du diazote, dans quel sens évolue l'équilibre ?
4. Même question pour du monoxyde de carbone.
5. Si l'on introduit initialement 0,1 mol de C, quelle quantité de CO_2 doit-on introduire pour qu'il ne reste à l'équilibre que des traces de carbone ?

7. Oxydes d'azote

Soit la réaction :



On considère un système formé contenant ces trois gaz à l'équilibre dans des proportions quelconques, sous une pression de 1 bar. Le système, à l'équilibre à 700 K, a la composition suivante : 0,70 mol de NO_2 , 0,30 mol de NO et 0,15 mol de O_2 .

1. Calculer la constante K de cet équilibre.

Préciser, à l'aide de l'affinité chimique, les modifications apportées au système par les perturbations suivantes :

2. Introduction isobare et isotherme de NO_2 .
3. Introduction isobare et isotherme d'argon.
4. Introduction isochore et isotherme de NO .

Réponses : $K = 6,5$, $\frac{dA}{dn_{\text{NO}_2}} = -RT\left(\frac{1}{n_{\text{NO}_2}} + \frac{1}{2n_{\text{tot}}}\right) < 0$ sens (2), $\frac{dA}{dn_{\text{Ar}}} = -RT\frac{1}{2n_{\text{tot}}} < 0$ sens (2), $\frac{dA}{dn_{\text{NO}}} = RT\frac{1}{n_{\text{NO}}} > 0$ sens (1).

D. Effets sur un système à deux équilibres

8. Ammoniacates du chlorure d'argent

Le chlorure d'argent solide réagit avec l'ammoniac gazeux pour former deux ammoniacates solides, selon les bilans (1), $2\text{AgCl}_{(s)} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{AgCl})_2(\text{NH}_3)_3_{(s)}$ et (2), $(\text{AgCl})_2(\text{NH}_3)_3_{(s)} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2(\text{AgCl})(\text{NH}_3)_{3(s)}$.

Pour chacun de ces équilibres, on observe la relation à l'équilibre entre la pression p en ammoniac et la température T , $\ln \frac{p_i}{p^\circ} = A_i - \frac{B_i}{T}$, où $p^\circ = 1$ bar, et où on donne $A_1 = 8,65$, $A_2 = 9,05$, $B_1 = 2050$ K et $B_2 = 2350$ K.

1. Déterminer la variance de chaque équilibre et celle du système complet. Commenter.
2. Déterminer, dans le diagramme donnant $\ln p/p^\circ$ en fonction de $1/T$, les domaines d'existence de chaque forme ; justifier.
3. La réaction (1) est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier, quantitativement.