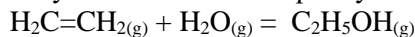


TD Ch Th3 : Equilibres chimiques

Exercice 1* : Synthèse de l'éthanol

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène de bilan :



- 1) Calculer l'enthalpie libre de réaction du système à 400K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar.
- 2) Conclure sur l'évolution du système.

Données : $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g})) = 52,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) = -235,1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $S_m^0(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g})) = 220\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $S_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $S_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) = 283\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Exercice 2** : Détermination d'une constante d'acidité

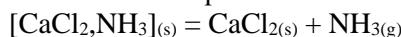
- 1) Calculer le pK_A à 25°C du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Données : $\Delta_f H^0(\text{NH}_4^+) = -132,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{NH}_3) = -80,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $S_m^0(\text{NH}_4^+) = 113,4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $S_m^0(\text{NH}_3) = 111,3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

- 2) En déduire le coefficient de dissociation de NH_4^+ de concentration initiale $0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis le pH de la solution.

Exercice 3** : Dissociation d'un complexe solide

Tous les gaz seront supposés parfaits. On étudie l'équilibre de décomposition du complexe solide :



- 1) On mesure la pression en ammoniac à l'équilibre P_{eq} en fonction de la température T et on obtient la relation $\ln \frac{P_{\text{e}}}{P^0} = 19,38 - \frac{9380}{T}$. En déduire, dans l'approximation d'Ellingham, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction. Le signe de $\Delta_r S^0$ était-il prévisible ?
- 2) Dans un réacteur initialement vide, on introduit 0,1 mol du complexe solide. La température T est fixée à 500K et la pression à 1 bar.
 - a) L'équilibre chimique est-il atteint ?
 - b) Quel est l'état final du système ?

Exercice 4** : Reformage du méthane

Un mélange équimolaire en H_2O et CH_4 est porté à la température de 1223K sous une pression constante de 10bars, en présence de catalyseurs au nickel. L'équation bilan de cette réaction s'écrit :



- 1) Calculer la constante d'équilibre à 1223K.
- 2) Partant d'un mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau, exprimer les pressions partielles des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de l'avancement ξ de la réaction et de la pression P .
- 3) Montrer que le quotient de la réaction s'écrit $Q_r = \frac{\alpha \xi^4}{(1-\xi^2)^2}$, exprimer α .
- 4) On prendra $\alpha=675$, calculer à l'équilibre l'avancement et les pressions partielles dans les conditions de l'opération de reformage.

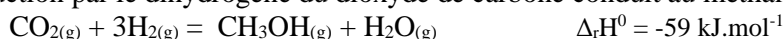
Exercice 5*** : Evolution de la pression

On étudie l'équilibre : $UH_{3(s)} = U_{(s)} + \frac{3}{2} H_{2(g)}$ $K^0(T=700K) = 0,838$

- 1) Dans une enceinte vide de volume $V=10L$, on introduit $n_{10}=0,010$ mol de $H_{2(g)}$ et $n_{20}=1,0$ mol de $UH_{3(s)}$, la température étant maintenue à $700K$. Déterminer la composition du système dans son état final.
- 2) Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute sans variation de volume ni de température une quantité $n_{30}=0,1$ mol de $UH_{3(s)}$? De $U_{(s)}$?
- 3) Dans une enceinte vide de volume $V=10L$, on introduit $1,0$ mol de $U_{(s)}$, puis progressivement du dihydrogène, la température étant maintenue à $700K$. Tracer la courbe $P=f(n_{H_2})$, n_{H_2} étant la quantité totale de H_2 introduite. Préciser les coordonnées des points particuliers.

Exercice 6*** : Optimisation de la synthèse du méthanol

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation :



Pour optimiser cette synthèse, doit-on:

- 1) Se placer à haute ou basse température ?
- 2) Se placer à haute ou basse pression ?
- 3) Introduire du diazote à température et volume constants ?
- 4) Introduire du diazote à température et à pression constantes ?

Exercice 7*** : Dismutation de l'oxyde cuivreux

Soit l'équilibre hétérogène $4CuO_{(s)}=2Cu_2O_{(s)}+O_{2(g)}$ pour lequel $\Delta_r H^0=249\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0=178\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) Dans un récipient de volume $V=10L$ maintenu à la température $T=1273K$, on place $0,1$ mol de $CuO_{(s)}$, $0,01$ mol de $Cu_2O_{(s)}$ et n mol de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour
 - a) $n = 0,01$ mol ;
 - b) $n = 0,02$ mol .
- 2) A partir de l'équilibre obtenu à la question 1a), on augmente la température de $1K$, dans quel sens le système évolue-t-il ?
- 3) A partir de l'équilibre obtenu à la question 1a), on ajoute 10^{-3} mol de $CuO_{(s)}$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens le système évolue-t-il ? Quel est l'état final du système ?

Ex 7 : 1) a) Sens direct $n_{Cu_2O} = 0,0127 \text{ mol}$ $n_{CuO} = 0,0946 \text{ mol}$
 1) b) Sens indirect rupture d'équilibre $n_{Cu_2O} = 0$ $n_{CuO} = 0,12 \text{ mol}$ 2) Sens direct 3) Pas d'évolution

Ex 6 : 1) Basses températures 2) Pressions élevées 3) Pas d'évolution 4) Le rendement diminue

Tant que $n_{H_2} < n_{eq}$ la réaction ne se fait pas donc $P = n_{H_2} RT/V$ augmente jusqu'à $P^{eq} = 0,889 \text{ bar}$
 Puis $P = P^{eq}$ tant qu'il reste du $U_{(s)}$ donc jusqu'à $n_{H_2} \text{ introduits} = n_{eq} + 1,5$
 Pour $n_{H_2} \text{ introduits} > n_{eq} + 1,5$, P augmente suivant la loi $P = (n_{H_2} - 1,5) RT/V$

3) $P = P_{H_2}$

2) L'ajout d'une phase condensée n'a aucun effet sur l'équilibre.

Ex 5 : 1) $n_{H_2} = 0,153 \text{ mol}$ $n_U = 0,095 \text{ mol}$ $n_{UH_3} = 0,905 \text{ mol}$

Ex 4 : 1) $K^0(1223K) = 1,06 \cdot 10^4$ 4) $P(H_2) = 7,08 \text{ bar}$ $P(CO) = 2,36 \text{ bar}$ $P(CH_4) = 0,282 \text{ bar}$

2) $\Delta_r G > 0$ équilibre non atteint réaction totale sens direct $n(NH_3) = 0,1 \text{ mol}$ $n(CaCl_2) = 0,1 \text{ mol}$

Ex 3 : 1) $\Delta_r H^0 = 77,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0 = 161,11 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ex 2 : 1) $pKa = 9,26$ 2) $\alpha = 7,41 \cdot 10^{-5}$ $pH = 5,13$

Ex 1 : 1) $\Delta_r G = -13,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 2) Sens direct

Réponses :