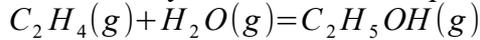


## EXERCICES EQUILIBRES CHIMIQUES .

### **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 la réaction à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et en eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de  $10^{-3}$  bar .

Conclure quant à l'évolution du système .

2- Calculer la constante d'équilibre à 400 K .

3- La réaction étant réalisée sous une pression constante de 1 bar . Déterminer les pressions des différents gaz à l'équilibre .

Données à 298 K :

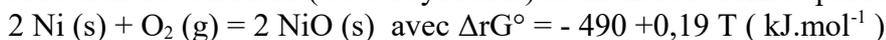
Composé	$\Delta_f H^\circ$ ( kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ ( J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$H_2C=CH_2(g)$	52,3	220
$H_2O(g)$	-241,8	189
$C_2H_5OH(g)$	-235,1	283

4- Etudier l'influence de la température et de la pression sur l'état d'équilibre .

5- Un excès de vapeur d'eau est-il favorable à la réaction ?

### **Exercice 2:** pyrométallurgie du nickel

La réaction de corrosion ( ou d'oxydation ) du nickel est donnée par l'équation suivante :



1- Donner l'expression de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre chimique  $P_{O_2eq}$  de la réaction en fonction de T et de  $\Delta_r G^\circ$  .

2- Exprimer l'enthalpie libre du système en fonction de  $P_{O_2}$  et  $P_{O_2eq}$  , en déduire suivant la pression en dioxygène le sens d'évolution de la réaction à T fixée .

3- A 300 K , l'application numérique donne  $P_{O_2eq} = 4.10^{-76}$  bar . Quelle est l'évolution attendue pour un barreau de nickel exposé dans ces conditions à l'air ?

4- Ce phénomène n'est pas observé , proposer une explication .

### **Exercice 3:** synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction en phase gazeuse :



1- Calculer les enthalpie et entropie de réaction . .

2- Calculer la constante d'équilibre à 500 °C .

3- On part dans une enceinte maintenue à 500 °C , initialement vide d'un mélange de dihydrogène et de diazote dans les proportions stoechiométriques sous la pression P maintenue constante . En supposant que les gaz sont parfaits , calculer la pression P telle que le rendement thermodynamique en ammoniac soit égal à 50% .

4- De l'argon gazeux se trouve dans le milieu réactionnel . A-t-on intérêt à l'éliminer ?

Données à 298 K :

	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
$S^\circ$	192,5	191,5	130,6	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
$\Delta_f H^\circ$	-46,2	0	0	kJ.mol <sup>-1</sup>

#### **Exercice 4:**décomposition du méthane

Soit l'équilibre :  $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

A  $500^\circ\text{C}$  , la constante thermodynamique de cet équilibre vaut  $K^\circ(500^\circ\text{C}) = 0,41$  . L'enthalpie standard de cette réaction , supposée constante vaut  $\Delta_r H^\circ = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  .

- 1- Calculer la constante de cet équilibre à  $850^\circ\text{C}$  .
- 2- Dans un récipient vide , de volume  $V = 50 \text{ L}$  , maintenu à  $850^\circ\text{C}$  , on introduit une mol de méthane , calculer la taux de dissociation  $\alpha$  du méthane à l'équilibre , en déduire la pression totale .

#### **Exercice 5:**sublimation du diiode

On considère l'équilibre de sublimation du diiode :  $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$

Le diiode gazeux est assimilé à un gaz parfait .

A l'équilibre , la pression du diiode gazeux est :  $P_{1\text{eq}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bars}$  à  $T_1 = 298\text{K}$

$$P_{2\text{eq}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bars}$$
 à  $T_2 = 373 \text{ K}$

$P_{\text{ieq}}$  représente la pression de vapeur saturante de  $\text{I}_2(\text{s})$  à la température  $T_i$  .

- 1- Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode , grandeur considérée comme indépendante de la température .
- 2- Dans un réacteur fermé de volume  $V_0 = 5,0 \text{ L}$  préalablement vidé d'air , on introduit  $n$  moles de diiode solide . La température du récipient est maintenue constante et égale à  $T_2 = 373 \text{ K}$  .
  - a- L'équilibre étant établi , calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre . En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre puisse s'établir .
  - b- Si l'on introduit  $n = 0,005 \text{ mol}$  de diiode solide , calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final . Calculer de plus l'enthalpie libre du système dans l'état final
  - c- Si on introduit  $0,03 \text{ mol}$  de diiode solide , calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final . Calculer l'enthalpie libre du système dans l'état final .
  - d- On part maintenant de la composition initiale suivante :  $0,02 \text{ mole}$  de  $\text{I}_{2(\text{s})}$  et  $0,015 \text{ mole}$  de  $\text{I}_{2(\text{g})}$  , déterminer l'enthalpie libre dans l'état initial , conclusion . Déterminer l'état final du système .
- 4- A partir de l'état précédent , on augmente le volume  $V$  du réacteur en maintenant toujours la température constante égale à  $373 \text{ K}$  .
  - a- calculer le volume  $V_1$  du réacteur correspondant à la disparition du diiode solide .
  - b- Calculer la pression finale régnant dans le récipient lorsque le volume du réacteur est  $V_f = 20 \text{ L}$  .
  - c- Tracer de façon approchée , l'évolution de la pression  $P$  du diiode gazeux en fonction du volume  $V$  du réacteur pour  $V$  variant de  $5\text{L}$  à  $20\text{L}$  . On donnera les expressions de  $P$  correspondant aux différentes parties de la courbe .

#### **Exercice 6:**formation du méthanol

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

$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  avec  $\Delta_r H^\circ = -59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  . 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  $(T, V)$  constants .
- 4- Introduire du diazote à  $(T, P)$  constantes .
- 5- Ajouter de l'eau gazeuse à  $(T, P)$  cstes .
- 6- Ajouter du dihydrogène à  $(T, P)$  cstes .

#### **Exercice 7 :**dismutation de l'oxyde cuivreux .

Soit l'équilibre hétérogène  $4\text{CuO}(\text{s}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  pour lequel on suppose que l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de la réaction  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendantes de la température .

- 1- Aux deux températures  $T_1$  et  $T_2$  ci-dessous on mesure les pressions d'équilibre  $P_1$  et  $P_2$  suivantes :  
 $T_1 = 1223 \text{ K}$       $P_1 = 4660 \text{ Pa}$

$$T_2 = 1323 \text{ K} \quad P_2 = 29610 \text{ Pa}$$

En déduire les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

2- Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$  maintenu à la température  $T_3 = 1273 \text{ K}$ , on place  $0,1 \text{ mol}$  de  $\text{CuO (s)}$ ,  $0,01 \text{ mol}$  de  $\text{Cu}_2\text{O (s)}$  et  $n \text{ mol}$  de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution et la composition du système dans son état final pour

a-  $n = 0,01 \text{ mol}$

b-  $n = 0,02 \text{ mol}$

3- A partir de l'équilibre obtenu à la question 3a-, on augmente la température de  $1 \text{ K}$ , dans quel sens le système évolue-t-il ?

4- A partir de l'équilibre de la question 3a- on ajoute  $10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{CuO(s)}$ , dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens le système évolue-t-il ?