

Exercices : 13 - Équilibres chimiques

A. Composition et constante d'équilibre

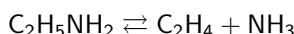
1. Mise en solution

Le sulfate de calcium CaSO_4 a un produit de solubilité égal à $K_s = 7,1 \times 10^{-5}$ à $t = 25^\circ\text{C}$. L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte et la seconde faible avec pour constante d'acidité $K_a = 1,3 \times 10^{-2}$. Dans un litre d'eau pure, on place 0,1 mol de sulfate de calcium solide sous la pression constante de 1 bar à 25°C .

1. Quelles sont les concentrations à l'équilibre et le pH ?
2. Commenter.

2. 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. Calculer sa composition à l'équilibre.

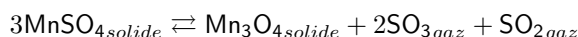
3. Oxydation du dioxyde de soufre

On étudie, sous 1 bar et à 800K , 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 $p = 1\text{bar}$:

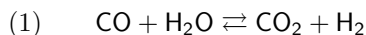


Au début de la réaction le sulfate de manganèse $\text{MnSO}_{4\text{solide}}$ est seul présent. A l'équilibre général obtenu, on mesure une pression partielle en dioxyde de soufre $\text{SO}_{2\text{gaz}}$. On trouve qu'elle vaut 0,71 bar.

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

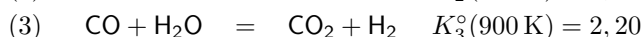
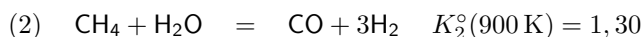
5. Équilibres simultanés en phase gaz

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse



1. 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.
2. Comparer ce résultat avec celui obtenu à partir des valeurs données par une table de données thermodynamiques : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- À 1 500 K et sous 1,0 bar, le taux de dissociation de l'eau vapeur en dihydrogène et dioxygène est égal à $2,21 \times 10^{-4}$. 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 $4,8 \times 10^{-4}$. En déduire, à 1 500 K, la constante K_1° de l'équilibre (1).
- 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 H_2O et CO à l'équilibre : $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$.
- Trouver la relation liant, à l'équilibre, $x(\text{CO}_2)$, r et K_1° .
- 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.
- 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 :



Déterminer la pression totale p pour laquelle, à l'équilibre, $n(\text{CO}_2) = 0,50$ mol ; en déduire la composition du système.

6. Pollution au dioxyde d'azote

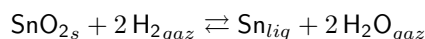
Le décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 indique comme objectif de qualité de l'air une concentration maximale de dioxyde d'azote égale à $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle. Le seuil olfactif du dioxyde d'azote est de 0,2 ppm. On fournit les données thermodynamiques suivantes à 298 K :

	$\text{O}_{2\text{gaz}}$	$\text{N}_{2\text{gaz}}$	$\text{NO}_{2\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	33,2
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205	192	240

- L'atmosphère terrestre à l'équilibre chimique a-t-elle une odeur de dioxyde d'azote ?
- L'atmosphère terrestre est-elle compatible avec l'objectif qualité du décret du 21 octobre 2010 ?

7. Réduction du dioxyde d'étain

On considère la réaction de réduction du dioxyde d'étain par le dihydrogène selon :



On donne, pour cette réaction : $\Delta_r H^\circ = 104,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 128,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ que l'on suppose indépendantes de la température.

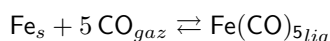
- Calculer $K^\circ(T = 1200 \text{ K})$.
- Quelle est l'influence d'une variation isotherme de pression sur l'équilibre ?

Dans un réacteur indilatable de volume $V = 10,0 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $n_1 = 0,400$ mol de dioxyde d'étain et $n_2 = 1,000$ mol de dihydrogène.

- L'équilibre peut-il être atteint à $T = 1200 \text{ K}$?
- Calculer les pressions partielles à l'état final à $T = 1200 \text{ K}$ fixée.
- À partir de quelle température T_{lim} l'équilibre peut-il être établi ?

8. Formation de fercarbonyle

Le fercarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est un important précurseur de catalyseurs organométalliques à base de fer. Il est fabriqué par réaction directe entre le fer et le monoxyde de carbone selon :



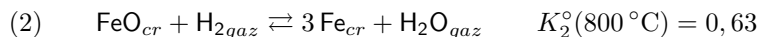
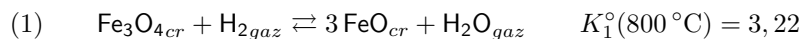
Dans un réacteur sous pression fixée à $p = 2,00$ bar, thermostaté à $T_0 = 298 \text{ K}$, on introduit $n_1 = 0,10$ mol de fer métallique et $n_2 = 1,00$ mol de monoxyde de carbone.

	Fe_s	CO_{gaz}	$\text{Fe}(\text{CO})_{5\text{liq}}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-110	-774
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	27,3	197,6	338,1

1. Montrer que la transformation étudiée ici se produit de façon totale.
2. Calculer les quantités suivantes correspondant à l'évolution du processus entre l'état initial et l'état final : ΔH , ΔG , ΔS et $S_{crée}$.

9. Réduction des oxydes de fer

À 800 °C, la réduction de la magnétite Fe_3O_4 implique deux équilibres :



Dans un réacteur de volume $V = 40,0\text{ L}$, on introduit 4,0 mol de Fe_3O_4 et une quantité de matière 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) se stabilise.
 - (d) le réacteur contienne un mélange équimolaire de Fe et de FeO.
2. Déterminer la pression totale dans le dernier des cas précédents.

10. Changement d'état du thiophène

1. Justifier le fait que dans le tableau de données se trouvent des valeurs nulles.
2. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction pour la vaporisation du thiophène $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ à 298 K.
3. Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux.
4. Calculer l'entropie standard molaire absolue du thiophène gaz à 298 K.
5. L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{gaz} + 4\text{H}_{2gaz} = \text{C}_4\text{H}_{10gaz} + \text{H}_2\text{S}_{gaz}$. Déterminer pour cette réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.

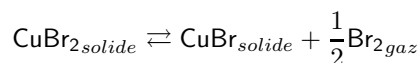
On donne à 298 K les enthalpies standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), les entropies standard molaires absolues ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les enthalpies libres standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	$\Delta_f H^\circ$	S_m°	$\Delta_f G^\circ$
thiophène gaz	117	—	123
thiophène liquide	80	180	120
butane gaz	-127	310	-14
dihydrogène gaz	0	130	0
sulfure d'hydrogène gaz	-21	—	-32

B. Équilibre et influence du volume

11. Décomposition du bromure de cuivre

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 $\text{CuBr}_{2solide}$.

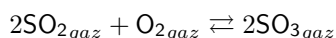
1. Déterminer à la température donnée, la constante de l'équilibre.
2. Déterminer la composition de l'état d'équilibre final.

3. Quel volume faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre ($\text{CuBr}_{2\text{solide}}$) disparaisse ?

C. Équilibre et influence de la pression

12. Synthèse du trioxyde de soufre

On étudie la synthèse du trioxyde de soufre en phase gazeuse homogène :



On donne le $\ln K$ où K est la constante d'équilibre et T la température : $\ln K = \frac{21400}{T} - 22,6$.

1. La réaction est-elle endo ou exothermique ?
2. Calculer l'entropie standard de la réaction, justifier le signe trouvé.
3. On fait brûler du soufre dans un excès d'air (80% de diazote et 20% de dioxygène) de façon à ce que la moitié du dioxygène soit consommée par la seule réaction à prendre en considération :



Quelle est (en % en moles) la composition du mélange gazeux sortant du four ?

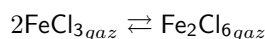
4. Ce mélange est envoyé sur un catalyseur pour provoquer la transformation de SO_2 en SO_3 sous une pression de 10^5 Pa. Quelle doit-être la température du système pour qu'il y ait 90% du dioxyde de soufre transformé en trioxyde de soufre à l'équilibre ?
5. Quelle valeur faudrait-il donner à la pression totale pour que le taux de transformation de SO_2 passe à 95% ?
6. Quel est le rôle du catalyseur ?

D. Équilibre et influence de la température

13. Dimérisation

Le chlorure de fer(III) se dimérise en phase gazeuse. Sous une pression de 1 bar, le taux α de réaction est de 0,570 à 720 K et 0,433 à 790 K.

Évaluez l'enthalpie standard de la réaction qui a pour équation :



14. Combustion du monoxyde de carbone

On considère la combustion adiabatique d'une mole de monoxyde de carbone avec une quantité juste suffisante d'air (de composition molaire : 20% de dioxygène et 80% de diazote) selon l'équation-bilan $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$.

1. Calculer la température maximale T_f (température de flamme) susceptible d'être atteinte par le système, en considérant que la réaction est totale et rapide sous $p = 1,0$ bar.

En réalité, la réaction n'est pas totale. En première approximation, on admet que la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^\circ(T) = \exp(a + b/T) = \exp(-10,4 + 34040/T)$. On se propose de déterminer une valeur la plus vraisemblable de la température de flamme atteinte. La réaction a lieu sous une pression totale constante $p = 1,0$ bar avec la quantité suffisante d'air. On note α le taux de transformation de CO en CO_2 .

2. Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles, puis de α et de p .
3. À l'aide de l'expression de $K^\circ(T)$, donner T_f en fonction de α (on notera f_1 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
4. En effectuant un bilan thermique, donner une autre expression de T_f en fonction de α (on notera f_2 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
5. La valeur exacte de T_f étant celle pour laquelle les fonctions f_1 et f_2 sont égales, la déterminer.

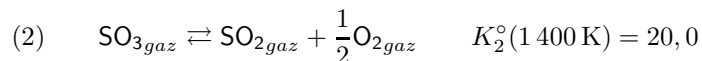
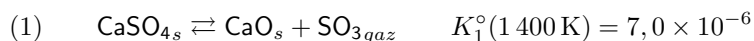
On donne, à 298 K, les valeurs suivantes :

	$\text{O}_{2\text{gaz}}$	$\text{N}_{2\text{gaz}}$	CO_{gaz}	$\text{CO}_{2\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	-110,5	-393,5
C_p° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	29,4	29,1	29,1	37,1

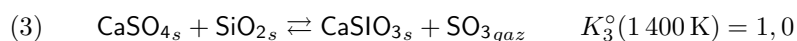
E. Équilibre et influence de la quantité de matière

15. Du gypse au dioxyde de soufre

La décomposition thermique du gypse, CaSO_{4s} , met en jeu les deux équilibres suivants :



1. On part d'un système contenant uniquement CaSO_{4s} introduit dans un récipient initialement vide. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre.
2. En pratique, on ajoute de la silice SiO_{2s} au sulfate de calcium. L'équilibre (1) est alors remplacé par l'équilibre (3) :



Déterminer la constante de l'équilibre noté (4) :



3. Calculer la pression partielle de dioxyde de soufre dans ces conditions. Conclure quant à l'intérêt de l'ajout de la silice.