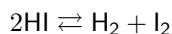


Exercices : 17 - Optimisation

A. Effet de la température

1. Équilibre ou situation évolutive

On étudie l'équilibre en phase gazeuse :

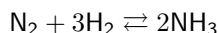


Dans un récipient vide de volume $V = 6 \text{ L}$, on introduit 2 moles d'iodure d'hydrogène gazeux. La température est maintenue constante égale à $T_1 = 900 \text{ K}$. A l'équilibre, la pression partielle de dihydrogène vaut $p_{\text{H}_2} = 3,1 \text{ bar}$.

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 I_2 . Le système est-il à l'équilibre? Sinon dans quel sens évolue-t-il?

2. Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction en phase gazeuse :

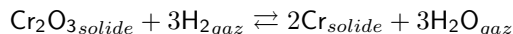


On donne $K(723 \text{ K}) = 5,2 \times 10^{-5}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer le sens de la variation de la constante d'équilibre, en supposant $\Delta_r H^\circ$ indépendant de la température, sur l'intervalle de température étudié.
2. Calculer la constante d'équilibre à 298 K.
3. La pression totale p étant maintenue constante, et le mélange initial réalisé dans les proportions stœchiométriques, déterminer comment varie le rendement r en fonction de la constante d'équilibre K . Conclure quant au sens de variation du rendement r en fonction de T .

3. 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 :

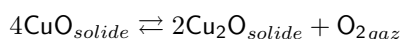
$t(^{\circ}\text{C})$	932	966	1002	1138	1427
$p(\text{mbar})$	0,366	0,620	0,880	2,95	25,6

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?

4. 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.

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

5. 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.

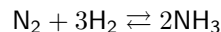
La constante de cet équilibre, écrit pour une mole d'octane, est donnée par $\ln K = A - \frac{B}{T}$ où $A = 101,7$ et $B = 67970$ K.

- Écrire le bilan de la réaction et calculer son enthalpie standard de réaction.
- 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 $p = 1$ bar.
- 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 $p = 1$ bar, calculer δT pour que f passe à 0,989.

B. Effet de la pression

6. Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction en phase gazeuse :



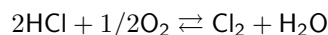
On donne $K(723\text{ K}) = 5,2 \times 10^{-5}$ et $\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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.

- 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.
- 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.
- 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 ?

7. Obtention de dichlore

On considère l'équilibre en phase gazeuse :



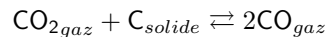
A 5 moles d'air, on mélange 2 moles de HCl. On porte l'ensemble à 350 °C, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. L'équilibre chimique étant atteint, la fraction molaire en dioxygène est $x = 0,088$.

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

C. Effet de l'introduction d'un constituant

8. 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 :

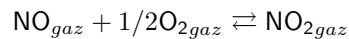


La densité, par rapport à l'air, des gaz à l'équilibre est égale à 1,24.

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 ?

9. Oxydes d'azote

Soit la réaction :

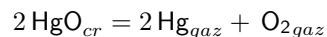


On considère un système formé contenant ces trois gaz à l'équilibre dans des proportions quelconques, sous une pression de 1 bar. Le système, à l'équilibre à 700 K, a la composition suivante : 0,70 mol de NO_2 , 0,30 mol de NO et 0,15 mol de O_2 .

1. Calculer la constante K de cet équilibre.
Préciser, à l'aide de l'enthalpie libre $\Delta_r G$, 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 .

10. Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

L'oxyde de mercure (II) HgO se dissocie en mercure et dioxygène selon :



Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant $V = 1,00$ L, porté ensuite à 500 °C. À l'équilibre, la pression totale vaut $p = 3,90$ bar. On donne $M(\text{Hg}) = 200,6$ g · mol⁻¹.

1. Montrer que l'équilibre ne s'établit que si m est au moins égale à une valeur m_0 que l'on calculera.
2. Un système contient HgO_{cr} , Hg_{gaz} et $\text{O}_{2\text{gaz}}$ en équilibre. Préciser l'évolution de ce système après introduction à l'équilibre, la température et le volume étant maintenus constants, d'oxyde de mercure (II).
3. Même question si l'on introduit du dioxygène.

D. Effets sur un système à deux équilibres

11. 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), $(\text{AgCl})_2(\text{NH}_3)_3_{(s)} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2(\text{AgCl})(\text{NH}_3)_{(s)}$.

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 $p^\circ = 1 \text{ bar}$, et où on donne $A_1 = 8,65$, $A_2 = 9,05$, $B_1 = 2050 \text{ K}$ et $B_2 = 2350 \text{ K}$.

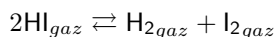
- Déterminer, dans le diagramme donnant $\ln p/p^\circ$ en fonction de $1/T$, les domaines d'existence de chaque forme ; justifier.
- La réaction (1) est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier, quantitativement.

12. Dissociation de l'iodure d'ammonium

Dans un récipient de volume V constant, initialement vide, à température T fixée, on introduit un excès d'iodure d'ammonium $\text{NH}_4\text{I}_{\text{solide}}$. Il s'établit très rapidement l'équilibre de dissociation en deux gaz :



et la pression dans le récipient s'établit à $p_1 = 725 \text{ mbar}$. On observe ensuite très lentement l'apparition d'un second équilibre de dissociation de l'iodure d'hydrogène :

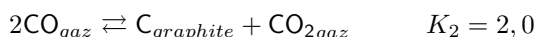


et la pression augmente progressivement jusqu'à se stabiliser à $p_2 = 807 \text{ mbar}$.

- Calculer les constantes K_1 et K_2 des deux équilibres.
- À partir du moment où les deux équilibres sont établis, on effectue une seule des modifications ci-après, toutes choses restant égales par ailleurs. Décrire ce qui se passe après :
 - ajout d'iodure d'ammonium,
 - ajout d'iodure d'hydrogène à pression constante.

13. 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 :



- 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.
- À partir du système de la question 1, on ajoute à 950 K , 5 moles de monoxyde de germanium. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction de réduction et en déduire que le germanium n'apparaît pas.
- 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.