

Exercices : 17 - Optimisation

— Solutions —

A. Effet de la température

1. Équilibre ou situation évolutive

Réponses : $p_i = 24,9$ bar, $p_T = p_i$, $K_1 = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{(p_T - 2p_{\text{H}_2})^2}$, $K_1 = 2,75 \times 10^{-2}$, $\alpha = 0,25$, $\Delta_r G \rightarrow -\infty$, évolution sens (1).

2. Synthèse de l'ammoniac

Réponses : $\Delta_r H^\circ = -92,2$ kJ · mol⁻¹, K diminue si T augmente, $K_{298\text{ K}} = 1,6 \times 10^5$, $K = \frac{16(2-r)^2 r^2}{27(1-r)^4} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$, K augmente avec r et donc diminue avec T .

3. Obtention de chrome

Réponses : $K = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^3$, $K_{1205\text{ K}} = 4,9 \times 10^{-11}$, $K_{1700\text{ K}} = 1,7 \times 10^{-5}$, $\Delta_r H^\circ = 438$ kJ · mol⁻¹, $\Delta_f H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ = -1186$ kJ · 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 $T_0 = 1619$ K.

4. Les oxydes de cuivre

Réponses : $K_1 = 4,66 \times 10^{-2}$, $K_2 = 0,2961$, $\Delta_r H^\circ = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 248,8$ kJ · mol⁻¹, $\Delta_r S^\circ = 178$ J · K⁻¹ · mol⁻¹; $K_{1273\text{ K}}^\circ = 0,123$, $K_{1273\text{ K}}^\circ = \frac{n_{\text{O}_2,eq} RT}{p^\circ V}$ d'où $n_{\text{O}_2,eq} = 0,0116$ mol, $\Delta_r G = RT \ln \frac{n_{\text{O}_2}}{0,0116}$, $\Delta_r G_1 = -1,6$ kJ · mol⁻¹ évolution dans le sens direct, $\Delta_r G_2 = 5,8$ kJ · mol⁻¹ évolution dans le sens indirect; équilibre $n_{\text{O}_2} = 0,0116$ mol, $\xi = 1,6 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{CuO}} = 0,0936$ mol, $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,0132$ mol; sens endothermique (sens 1).

5. Octane et eau

Réponses : $\text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{CO} + 17\text{H}_2$, $\Delta_r H^\circ = BR = 565$ kJ · mol⁻¹, $K = \frac{17^{17}(1-f)^{25}}{f^9(25-16f)^{16}}$ d'où $K = 3,7 \times 10^{-45}$ et $T_0 = 332$ K, T augmente alors K augmente et f diminue, $\Delta_r n_{\text{gaz}} = -16$ pour l'équilibre de constante $\frac{1}{K}$, si p augmente alors f augmente, $K' = 3,9 \times 10^{-44}$ et $\delta T = +5$ K.

B. Effet de la pression

6. Synthèse de l'ammoniac

Réponses : $K = \frac{16r^2(2-r)^2}{27(1-r)^4} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^2$, p augmente, r augmente; $r = 27\%$, $p_{\text{NH}_3} = 4,7$ bar, $p_{\text{N}_2} = 6,3$ bar, $p_{\text{H}_2} = 19,0$ bar; $r \simeq 0,47\%$.

7. Obtention de dichlore

Réponses : Avancement $\xi = 0,84$ mol, $K = \frac{n_{\text{Cl}_2} n_{\text{H}_2}^{1/2}}{n_{\text{HCl}}^2 n_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^{1/2}$, $K = 23,2$; $\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$, si p augmente alors x diminue; $\xi = 0,90$ mol d'où $x = 0,084$, l'influence de p est limitée, elle intervient à la puissance 1/2 dans la constante d'équilibre.

C. Effet de l'introduction d'un constituant

8. Équilibre de Boudouard

Réponses : $d = \frac{\mu_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$ avec $\mu = \frac{Mp}{RT}$, $M = M_{\text{mel}}$, $M_{\text{air}} = 0,2M_{\text{O}_2} + 0,8M_{\text{N}_2} = 29$ g · mol⁻¹, $M_{\text{mel}} = 36$ g · mol⁻¹, $36 = \frac{(0,1-x)44 + (2x)28}{0,1+x}$ d'où $x = \frac{1}{30}$, $p = (0,1+x) \frac{RT}{V} = 14,1$ bar, $K = \frac{n_{\text{CO}}^2}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{tot}}} \frac{p^\circ}{p} = 7,05$, $\frac{d\Delta_r G}{dn_{\text{N}_2}} = -\frac{RT}{n_{\text{tot}}} < 0$ évolution dans le sens (1), $\frac{d\Delta_r G}{dn_{\text{CO}}} = RT \left(-\frac{1}{n_{\text{tot}}} + \frac{2}{n_{\text{CO}}}\right) > 0$ évolution dans le sens (2), $K \frac{p^\circ V}{RT} = \frac{0,04}{n_0^2 - 0,01}$, $n_0 = 0,78$ mol.

9. Oxydes d'azote

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

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

Réponses : La pression d'équilibre est $p = 3,90$ bar et la loi de conservation de la matière permet d'écrire que $n_0(\text{HgO}) = \frac{2}{3} n_{\text{gaz}}$. Alors, puisque $n_{\text{gaz}} = \frac{pV}{RT}$, on trouve la masse limite $m_0(\text{HgO}) = n_0(\text{HgO}) M(\text{HgO}) =$

$\frac{2}{3} \frac{pV}{RT} M(\text{HgO})$ soit $m_0(\text{HgO}) = 8,76 \text{ g}$. Attention, tant que cette masse exacte n'est pas introduite, l'équilibre physico-chimique ne s'établit même pas (voir question précédente...). Si la quantité de matière en oxyde de mercure (II) augmente, il n'y a aucune évolution puisque son activité vaut 1 (solide). On écrit le quotient de réaction $Q = \frac{n(\text{O}_2)n(\text{Hg})^2}{(p^\circ)^3} \frac{RT^3}{V}$. Si $n(\text{O}_2)$ augmente, ce quotient augmente et devient supérieur à $K^\circ(T)$, d'où une évolution prévisible en sens indirect ($\Delta_r G$ positif du système mis hors-équilibre). Il y a modération de la fraction molaire en dioxygène.

D. Effets sur un système à deux équilibres

11. Ammoniacates du chlorure d'argent

Réponses : Ici $\Pi_1 = \Pi_2 = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{NH}_3}}\right)^3$, ici $\ln \frac{p_1}{p^\circ}$ et $\ln \frac{p_2}{p^\circ}$ intersection pour $T_0 = 750 \text{ K}$ donc équilibre possible du système complet, $\Delta_r G_i = -3RT \ln \frac{p}{p_i}$ pression d'équilibre, si $p < p_1$ alors $\Delta_r G > 0$ domaine $\text{AgCl}_s \dots (\text{AgCl})_2(\text{NH}_3)_{3(s)}$ se dismute pour $T < T_0$, $\Delta_r H_1^\circ = -3RB_1 < 0$ exothermique.

12. Dissociation de l'iodure d'ammonium

Réponses : $K_1 = \frac{p_1^2}{4p^{\circ 2}} = 0,131$, $K_1 = \frac{x_1(x_1 - 2x_2)}{4x_1^2}(0,807)^2$, $x_1 = 10,24x_2$, $K_2 = \frac{x_2^2}{(x_1 - 2x_2)^2}$, $K_2 = 1,47 \times 10^{-2}$, solide pas d'effet, déplacement de (1) dans le sens \leftarrow , déplacement de (2) dans le sens \rightarrow .

13. Fabrication du Germanium

Réponses : $n_{\text{CO}} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}_2} = 4,5 \text{ mol}$, $n_{\text{C}} = 4,5 \text{ mol}$, $p_{\text{CO}} = 2,6 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 11,9 \text{ bar}$, $\Delta_r G_1 = -RT \ln \frac{K_1}{Q_1}$, $Q_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = 4,6$ d'où $\Delta_r G_1 > 0$ pas de réduction, à partir de $V = 756 \text{ L}$, $n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2} = 5 \text{ mol}$, $5K_2 = \frac{p^\circ V}{RT}$, $V = 790 \text{ L}$, $n_{\text{GeO}} = 0$, $n_{\text{Ge}} = 5 \text{ mol}$.