

Équilibres chimiques

3 Exercices

3.1 Application du premier principe à la transformation chimique

3.1.1 Avancement final de réaction

Soit la synthèse de l'eau : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

Cette réaction est quasi-totale à 1000°C.

1) On part à l'état initial d'un mélange équimolaire de dihydrogène et de dioxygène. En déduire l'avancement final de réaction ξ_f .

2) Même question si l'on part d'un mélange équimolaire de dihydrogène et d'air.

3.1.2 Enthalpie de formation de CO

Déterminer l'enthalpie standard de formation du monoxyde de carbone à 25°C connaissant :

- l'enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone : $\Delta_f H^0(CO_{2(g)}) = -393,5 kJ.mol^{-1}$

- l'enthalpie standard de combustion du monoxyde de carbone : $\Delta_c H^0 = -283,0 kJ.mol^{-1}$

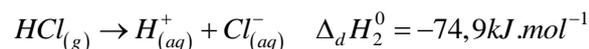
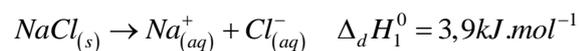
3.1.3 Enthalpie de formation de Na⁺ et Cl⁻

Déterminer les enthalpies standard de formation des ions Na⁺ et Cl⁻ en solution aqueuse à 25°C connaissant :

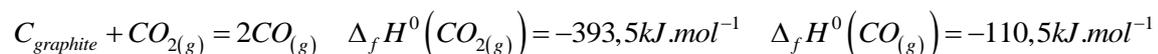
- les enthalpies standard de formation des corps purs :

$$\Delta_f H^0(NaCl_{(s)}) = -411,2 kJ.mol^{-1} \quad \Delta_f H^0(HCl_{(g)}) = -92,3 kJ.mol^{-1}$$

- les enthalpies standard de dissolution en solution aqueuse :



3.1.4 Equilibre de Boudouard



Calculer pour l'équilibre de Boudouard (sens 1) l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0$

Préciser son caractère exo ou endothermique.

3.1.5 Synthèse de l'eau

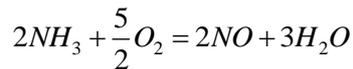
Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique, selon la réaction explosive :



Donnée : $M(H_2O) = 18 g.mol^{-1}$

3.1.6 Température initiale et température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse sous pression constante de 10^5 Pa :



On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300K : $\Delta_r H^0(300K) = -460,2 kJ.mol^{-1}$. La réaction est supposée totale.

On introduit à la température T_1 , inférieur à 300 K, 2 moles d'ammoniac, 2,5 moles de dioxygène et 10 moles de diazote (composition de l'air).

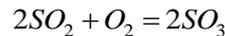
Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1300 K. On suppose que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données :

	O ₂ , N ₂ , NO	H ₂ O	NH ₃
Capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	27,2	34,3	28

3.1.7 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme

Une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction se fait vers $T = 700$ K sous une pression de 1 bar :



Données :

	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	SO _{3(g)}	N _{2(g)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol ⁻¹	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^0$ en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	39,9	29,4	50,7	29,1

1) Calculer à $T = 298$ K l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298)$.

2) On part de 10 moles de SO₂, 10 moles de O₂, 40 moles de N₂. A $T = 700$ K, on obtient à l'équilibre 9 moles de SO₃. Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

3) En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

3.2 Equilibres chimiques

3.2.1 Dissociation du pentachlorure de phosphore

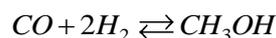
On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl₅, selon l'équation-bilan :



A 190°C, $K^0 = 0,240$ pour cet équilibre. A 190°C, du pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

3.2.2 Synthèse du méthanol

Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :



La réaction se fait à $T = 309^\circ C$, sous $P = 167$ bar, à partir d'une mole de CO et de deux moles de dihydrogène. Etablir l'expression donnant la constante d'équilibre si $\xi_{eq} = 0,50$ mol.

3.2.3 Variation de la constante d'équilibre avec la température

On a l'équilibre : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ $K^0(320K) = 0,674$

Sur l'intervalle [300 K ; 320 K], l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante : $\Delta_r H^0 = 57,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Déterminer $K^0(300 \text{ K})$.

3.2.4 Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

T (K)	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760

1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard. Calculer la température d'inversion.

2) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre α , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.

Application numérique à T = 1000 K et P = 10 bar

3.2.5 Prévision du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène : $4\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

On donne K^0 supposé indépendant de T : $K^0 = 0,1218$

Dans un récipient de volume V = 10 L, maintenu à T = 1273 K, on place : 0,1 mol de CuO, 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2 .

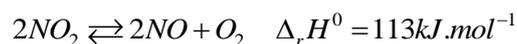
1) Calculer numériquement le quotient réactionnel Q dans les 2 cas suivants : n = 0,01 et n = 0,02

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.

2) Déterminer dans les deux cas ξ_e puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

3.2.6 Influence de T et P

1) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux :



2) A 97°C, le taux de dissociation α de NO_2 est de 1% sous P = 1 bar. Calculer K^0 . Pour quelle pression, à 27°C, a-t-on un taux de dissociation de 99% ? Pour quelle température, sous P = 1 bar, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?