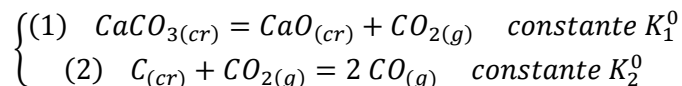


CHIMIE TD 3. FACTEURS D'ÉQUILIBRE

1. Conditions d'équilibre

On considère les deux équilibres :



a. Quelle est la variance de ce système, siège des deux équilibres ?

$$\begin{aligned} & (1) \text{ CaCO}_{3(cr)} = \text{CaO}_{(cr)} + \text{CO}_{2(g)} & \text{constante } K_1^0 \\ & (2) \text{ C}_{(cr)} + \text{CO}_{2(g)} = 2 \text{ CO}_{(g)} & \text{constante } K_2^0 \\ \text{Variance : } & v = c + 2 - \varphi & \begin{cases} c = 5 - 2 - 0 = 3 \text{ (aucune relation particulière)} \\ \varphi = 4 \text{ (3 solides et 1 gaz)} \end{cases} \rightarrow v = 1 \end{aligned}$$

b. À $T = 1100 \text{ K}$, $K_1^0 = 0,358$. La pression totale est $P = 2,25 \text{ bar}$ à cette température, lorsque les trois solides sont présents. Calculer K_2^0 à cette température.

$$\begin{cases} K_1^0 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} \\ K_2^0 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P^0 P_{\text{CO}_2}} \\ P = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} P_{\text{CO}_2} = K_1^0 P^0 \\ P_{\text{CO}} = P - K_1^0 P^0 \\ K_2^0 = \frac{(P - K_1^0 P^0)^2}{K_1^0 P^0} \end{cases} \rightarrow K_2^0 = \frac{\left(\frac{P}{P^0} - K_1^0\right)^2}{K_1^0} = 10,0$$

c. Dans un récipient vide, de volume 10 L , on introduit $0,2 \text{ mol}$ de $\text{C}_{(cr)}$. Quelle quantité minimale de calcaire, CaCO_3 , faut-il introduire pour que les deux équilibres coexistent ?

	CaCO_3	$=$	CaO	$+$	CO_2	$=$	2 CO	Total gaz
$t = 0$	n_0		0		0		$n_1 = 0,2$	0
$t_{\text{éq}}$	$n_0 - \xi_0$		ξ_0		$\xi_0 - \xi_1$		$n_1 - \xi_1$	$2\xi_1$
								$\xi_0 + \xi_1$

Toutes les espèces sont présentes si $\begin{cases} \xi_0 < n_0 & (1) \\ \xi_1 < n_1 & (2) \\ \xi_0 - \xi_1 > 0 & (3) \end{cases}$

Exprimons à partir des constantes α et β :

$$K_1^0 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} = \frac{\xi_0 - \xi_1}{\xi_0 + \xi_1} \frac{P}{P^0} = \frac{(\xi_0 - \xi_1)RT}{P^0 V} \quad \text{car} \quad P = \frac{(\xi_0 + \xi_1)RT}{V}$$

$$\rightarrow \xi_0 - \xi_1 = \frac{K_1^0 P^0 V}{RT} = 0,039 \text{ mol} > 0 \quad (3) \text{ vérifiée}$$

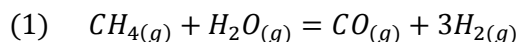
$$K_2^0 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P^0 P_{\text{CO}_2}} = \frac{(2\xi_1)^2 P}{(\xi_0 + \xi_1) P^0 (\xi_0 - \xi_1)} = \frac{RT(2\xi_1)^2}{VP^0(\xi_0 - \xi_1)} = \frac{(RT2\xi_1)^2}{K_1^0 (VP^0)^2} \rightarrow \xi_1 = \frac{VP^0}{2RT} \sqrt{K_1^0 K_2^0}$$

$$\rightarrow \xi_1 = 0,104 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_0 = \frac{P^0 V}{RT} \left(K_1^0 + \frac{\sqrt{K_1^0 K_2^0}}{2} \right) = 0,143 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \xi_1 < n_1 \quad (2) \text{ vérifiée} \quad \text{et} \quad \xi_0 < n_0 \Leftrightarrow n_0 > 0,143 \text{ mol}$$

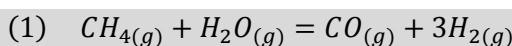
2. Préparation du dihydrogène

La conversion du méthane par la vapeur d'eau correspond à l'équilibre :



On donne $\Delta_r G^0(T) = (227,0 \cdot 10^3 - 253,9 T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a. A-t-on intérêt à réaliser cet équilibre à haute ou basse température pour en améliorer le rendement en dihydrogène ?



Loi de Van't Hoff :

$$\frac{d}{dT}(\ln K_1^0) = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} \quad \left(\text{ou} \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_1^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H_1^0}{T^2} \quad \text{Gibbs Helmholtz} \right)$$

$$\ln K_1^0 = -\frac{\Delta_r G_1^0}{RT} = -\frac{227,0 \cdot 10^3}{RT} + \frac{253,9}{R} = -\frac{27300}{T} + 30,54$$

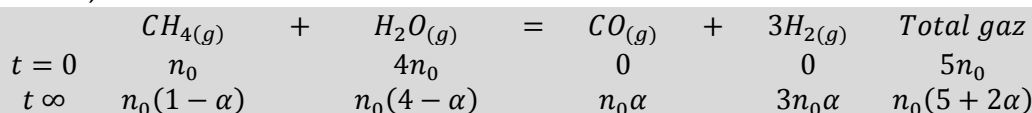
$$\frac{d}{dT}(\ln K_1^0) = \frac{27300}{T^2} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} \rightarrow \Delta_r H_1^0 = 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique, le rendement en dihydrogène est d'autant meilleur que la température est élevée.

- b. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée sous une pression de 30 bar ; est-ce pour améliorer le rendement en dihydrogène ou pour réduire la taille des installations?

Comme $\Delta_r V_g = +2$, la pression élevée favorise le déplacement dans le sens $\Delta_r V_g < 0$, ici \leftarrow la pression de 30 bar est donc utilisée pour réduire la taille des installations.

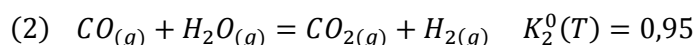
- c. Cet équilibre est réalisé sous une pression totale $P = 30,0 \text{ bar}$, avec un mélange initial tel que $\frac{n_0(H_2O)}{n_0(CH_4)} = 4$. Déterminer la température T_1 pour laquelle le taux de conversion α du méthane est de 0,80.



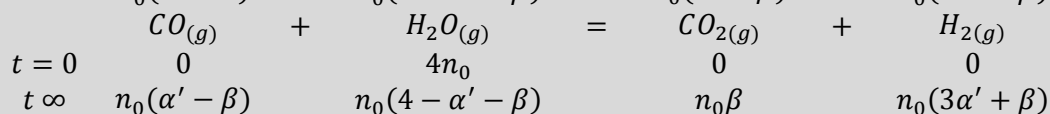
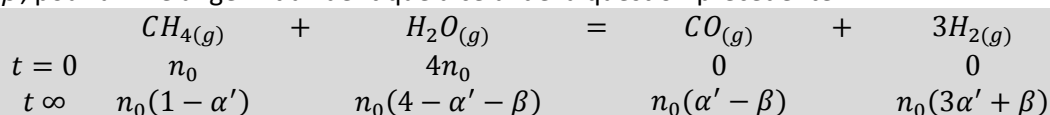
$$K_1^0(T) = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O} P^{0^2}} = \frac{(3\alpha)^3 \alpha}{(1 - \alpha)(4 - \alpha)(5 + 2\alpha)^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2$$

Avec $P = 30 \text{ bar}$ et $\alpha = 0,80 \rightarrow K_1^0(T) = 357 \quad \ln K_1^0 = 5,88 = -\frac{27300}{T} + 30,54$
 $\rightarrow T_1 = 1107 \text{ K}$

En réalité, l'équilibre (1) s'accompagne toujours de l'équilibre (2) :



- d. En notant n_0 la quantité de méthane introduit et $n_0\beta$ la quantité de dioxyde de carbone à l'équilibre, établir les expressions de K_1^0 et de K_2^0 en fonction de P, α' (nouvelle valeur de α) et β , pour un mélange initial identique à celui de la question précédente.



$$n_{\text{gaz total}} = n_0(1 - \alpha' + 4 - \alpha' - \beta + \alpha' - \beta + 3\alpha' + \beta + \beta) = n_0(5 + 2\alpha')$$

$$\rightarrow K_1^0 = \frac{(\alpha' - \beta)(3\alpha' + \beta)^3}{(1 - \alpha')(4 - \alpha' - \beta)(5 + 2\alpha')^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 \quad \text{et} \quad K_2^0 = \frac{\beta(3\alpha' + \beta)}{(\alpha' - \beta)(4 - \alpha' - \beta)}$$

- e. Sachant qu'à l'équilibre, $n(CO) = n(CO_2)$, déterminer la valeur réelle du taux de conversion et la température T_2 utilisée pour ces réactions ?

$$n_{CO} = n_{CO_2} \leftrightarrow \alpha' - \beta = \beta \leftrightarrow \alpha' = 2\beta$$

$$K_2^0 = 0,95 = \frac{7\beta}{4 - 3\beta} \rightarrow \beta = \frac{4K_2^0}{7 + 3K_2^0} = 0,386 \quad \text{et} \quad \alpha' = 0,772$$

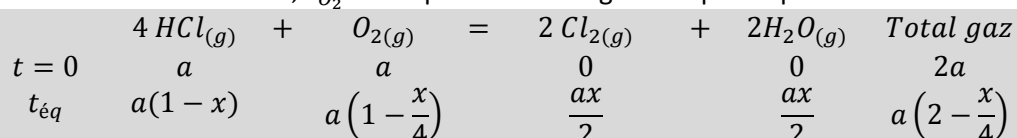
$$K_1^0 = \frac{(7\beta)^3 \beta}{(1 - 2\beta)(4 - 3\beta)(5 + 4\beta)^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 = 246 \rightarrow \ln K_1^0 = 5,51 \rightarrow T_2 = 1090 \text{ K}$$

3. Equilibre de Deacon

À 490°C, on envoie un mélange de chlorure d'hydrogène et d'oxygène sur du chlorure cuivrique qui catalyse la réaction : $4 HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2 Cl_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$.

On appelle x le taux de conversion de HCl à l'équilibre, P_{O_2} la pression partielle de O_2 à l'équilibre et K^0 la constante de cet équilibre.

- a. Donner la relation entre x, P_{O_2} et K^0 pour un mélange de départ équimoléculaire.



$$K^0 = \frac{P_{Cl_2}^2 P_{H_2O}^2 P^0}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^4 P^0}{(1-x)^4 P_{O_2}} = \frac{x^4 P^0}{16(1-x)^4 P_{O_2}}$$

- b. On part d'un mélange équimoléculaire de HCl et O_2 . La pression est : $P = 1 \text{ bar}$. On mesure $x = 0,75$. Calculer la variance du système. Commenter. Calculer K^0 .

Variance :

$$v = c + 2 - \varphi \quad \left\{ \begin{array}{l} c = 4 - 1 - 2 \\ \left(\begin{array}{l} 2 \text{ relations particulières : } \left\{ \begin{array}{l} x_{Cl_2} = x_{H_2O} \\ \frac{3}{2} x_{Cl_2} = x_{O_2} - x_{HCl} \end{array} \right. \right) \\ \varphi = 1 \end{array} \right. \\ \rightarrow v = 2 \quad (\text{système divariant})$$

La température est fixée (450°C) ainsi que la pression (1 bar) : toutes les fractions molaires sont imposées : $x = 0,75$.

$$x_{Cl_2} = x_{H_2O} = \frac{\frac{3}{8}}{\frac{16}{29}} = \frac{6}{29} \quad ; \quad x_{HCl} = \frac{\frac{1}{4}}{\frac{16}{29}} = \frac{4}{29} \quad ; \quad x_{O_2} = \frac{\frac{13}{16}}{\frac{16}{29}} = \frac{13}{29}$$

$$K^0 = \frac{1}{16} \left(\frac{3}{4}\right)^4 \frac{P^0 29}{P 13} = \frac{29 81}{13 16} = 11,3$$

- c. On porte la pression à 1,025 bar. Prévoir le sens de l'évolution de système. Calculer la nouvelle valeur de x à l'équilibre.

Elévation de la pression :

$$\Delta_r v_g dP d\xi < 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r v_g = -1, \quad dP d\xi > 0 \quad \text{donc} \quad dP > 0 \quad \text{implique} \quad d\xi > 0$$

Déplacement dans le sens \rightarrow : sens de la diminution de la quantité de matière gazeuse (loi de Le Châtelier)

$$K^0 = \frac{1}{16} \left(\frac{x}{1-x}\right)^4 \frac{P^0}{P_{O_2}} = \frac{1}{16} \left(\frac{x}{1-x}\right)^4 \frac{8-x P^0}{4-x P} = cste$$

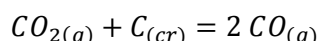
$$\rightarrow 0 = d(\ln K^0) = \frac{4dx}{x} - \frac{(-4)dx}{1-x} - \frac{dx}{8-x} - \frac{(-1)dx}{4-x} + \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow dx = \frac{dP}{P} \frac{1}{4\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right) - \frac{1}{8-x} + \frac{1}{4-x}} \quad \text{or} \quad \begin{cases} \frac{dP}{P} = 0,025 \\ x = 3/4 \end{cases} \rightarrow dx = 1,16 \cdot 10^{-3}$$

x croît de 1,16 % lorsque P croît de 2,5 %.

4. Equilibre de Boudouard

Dans un réacteur de volume $V = 1L$, initialement vide, on introduit du carbone solide en excès et $0,1 \text{ mol}$ de dioxyde de carbone gazeux. L'ensemble est porté à $1000^\circ C$. L'équilibre s'établit :



La densité, par rapport à l'air, du mélange gazeux est $d = 1,24$ à l'équilibre.

- a. Calculer la pression totale P ainsi que la constante $K^0(1273 K)$.

	$CO_{2(g)}$	+	$C_{(cr)}$	=	$2 CO_{(g)}$	Total gaz
$t = 0$	n_0		n		0	$n_0 = 0,1 \text{ mol}$
$t_{\text{éq}}$	$n_0(1 - \alpha)$		$n - n_0\alpha$		$2n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$

Masse molaire moyenne du mélange

$$\bar{M} = \frac{2n_0\alpha M_{CO} + n_0(1 - \alpha)M_{CO_2}}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{2\alpha M_{CO} + (1 - \alpha)M_{CO_2}}{1 + \alpha} \rightarrow d = \frac{\bar{M}}{29} = \frac{2\alpha M_{CO} + (1 - \alpha)M_{CO_2}}{29(1 + \alpha)}$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{M_{CO_2} - 29d}{29d - 2M_{CO} + M_{CO_2}} = \frac{44 - 29,1,24}{44 - 56 + 29,1,24} = 0,336$$

$$\rightarrow P = \frac{n_0(1 + \alpha)RT}{V} = 14,1 \text{ bar}$$

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^0}\right)^2}{\frac{P_{CO_2}}{P^0}} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} \frac{P}{P^0} = 7,2$$

- b. Quelle est la variance du système à l'équilibre ?

Variance :

$$v = c + 2 - \varphi \quad \left\{ \begin{array}{l} c = 3 - 1 = 2 \\ \varphi = 2 \end{array} \right. \rightarrow v = 2 \quad \text{système divariant}$$

- c. On introduit, de manière isobare et isotherme, du dioxyde d'azote. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ? Même question lorsqu'on introduit dans les mêmes conditions du monoxyde de carbone.

Addition de N_2 (constituant inactif) : $\Delta_r v_g d\xi > 0$

Ici $\Delta_r v_g = +1 \rightarrow d\xi > 0$ Déplacement dans le sens \rightarrow

Addition de CO (constituant actif) : $\left(\Delta_r v_g - \frac{v_j}{x_j}\right) dn_j d\xi > 0$

$$A = A^0(T) - RT \ln \left(\prod_i n_i^{v_i(g)} \left(\frac{P}{nP^0}\right)^{\Delta v(g)} \right) = A^0(T) - RT \sum_i v_i(g) \ln n_i + RT \Delta v(g) \ln n - RT \Delta v(g) \ln \left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\rightarrow dA = RT \left(-v_j \frac{dn_j}{n_j} + \Delta v(g) \frac{dn}{n} \right) = \frac{RT}{n} \left(\Delta v(g) - \frac{v_j}{x_j} \right) dn_j$$

Ici $\left(1 - \frac{2}{x_{CO}}\right) d\xi > 0 \quad x_{CO} \leq 1 \rightarrow -\frac{2}{x_{CO}} \leq -2 \rightarrow \left(1 - \frac{2}{x_{CO}}\right) < 0 \rightarrow d\xi < 0$

Déplacement dans le sens \leftarrow (consommation de CO)

- d. Ayant introduit $0,1 \text{ mol}$ de $C_{(cr)}$, quelle quantité maximale de $CO_{2(g)}$ doit-on introduire pour qu'il n'y ait pas rupture d'équilibre, à $1000^\circ C$?

La condition est que le carbone soit en excès, donc $n - n_0\alpha > 0 \rightarrow n_0 < \frac{n}{\alpha}$

La valeur de α' n'est plus la même car la pression totale a changé (à cause de n_0)

$$P_{CO} = \frac{2n'_0\alpha'RT}{V} \quad \text{et} \quad P_{CO_2} = \frac{n'_0(1 - \alpha')RT}{V} \quad \text{et} \quad K^0 = \frac{4\alpha'^2}{1 - \alpha'} \frac{n'_0RT}{V}$$

A la limite : $n'_0 = \frac{n}{\alpha'} : K^0 = \frac{4\alpha' nRT}{1 - \alpha' P^0 V} \rightarrow \alpha' = 0,145 \quad \text{et} \quad n'_0 = 0,688 \text{ mol}$

$$n_{0max} = n'_0 = 0,688 \text{ mol}$$

5. Synthèse du chlorure d'ammonium

On étudie, à $T = 600\text{ K}$, la réaction suivante : $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) = \text{NH}_4\text{Cl}(s)$.

a. Donner l'expression de $\Delta_r G(T, P)$ en fonction de $\Delta_r G^0(T)$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q \quad \text{avec} \quad Q = \frac{P^{0^2}}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}} \rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^0(T) - RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}}{P^{0^2}}$$

b. On met, dans un réacteur indéformable de volume V initialement vide $0,2\text{ mol}$ de $\text{NH}_3(g)$, $0,2\text{ mol}$ de $\text{HCl}(g)$ et 2 grammes de $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$.

La pression initiale (avant toute évolution du système) vaut $0,5\text{ bar}$. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Au départ :

$$P_{\text{HCl}} = P_{\text{NH}_3} = \frac{P}{2} = \frac{P^0}{4} = 0,25\text{ bar} \quad \text{donc} \quad Q = -\ln 16$$

$$\rightarrow \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad \begin{cases} \Delta_r H^0 = -315,4 - (-46,2 - 92,3) = -176,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 = 94 - 126,8 - 152,5 = -185\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\Delta_r G^0(600\text{K}) = -65,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = -79,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad A > 0 \quad \text{donc évolution spontanée dans le sens} \rightarrow$$

c. Déterminer les quantités de gaz et la masse de solide à l'état final.

Equilibre lorsque $A = 0$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \quad \Leftrightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \rightarrow K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 5,27 \cdot 10^5$$

$$\text{Or} \quad K^0 = \left(\frac{P_{\text{NH}_3\text{éq}} P_{\text{HCl}\text{éq}}}{P^0} \right)^{-1} = \left(\frac{P_{\text{NH}_3\text{éq}}}{P^0} \right)^{-2} = \left(\frac{P_{\text{HCl}\text{éq}}}{P^0} \right)^{-2} \quad \text{car} \quad n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HCl}} \quad \forall t$$

$$\rightarrow P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 1,38 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$$

$$\text{Comme} \quad P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P_i = 0,5\text{ bar} \\ n_i = 0,4\text{ mol} \end{cases} \rightarrow \frac{V}{RT} = \frac{n_i}{P_i}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3} V}{RT} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_i} n_i = 0,8 \quad P_{\text{NH}_3} = 1,10\text{ mmol}$$

$$\text{Etat final} \quad \begin{cases} 1,10\text{ mmol de NH}_3 \\ 1,10\text{ mmol de HCl} \end{cases} \quad 2 + 53,5 \cdot 0,2 = 12,6\text{ g de NH}_4\text{Cl}$$

$$(M = 53,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

d. Que se passe-t-il si : a) on ajoute $\text{NH}_3(g)$; b) on ajoute $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$; c) on diminue le volume ; d) on augmente la température ?

a Addition de $\text{NH}_3(g)$ (constituant actif) : $(\Delta_r \nu_g - \frac{\nu_j}{x_j}) dn_j d\xi > 0$

$$\left(-2 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3}} \right) d\xi > 0 \rightarrow \begin{cases} d\xi > 0 \quad \Leftrightarrow \text{sens direct} \quad -2 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3}} > 0 \quad \Leftrightarrow x_{\text{NH}_3} < \frac{1}{2} \\ d\xi < 0 \quad \Leftrightarrow \text{sens indirect} \quad -2 + \frac{1}{x_{\text{NH}_3}} < 0 \quad \Leftrightarrow x_{\text{NH}_3} > \frac{1}{2} \end{cases}$$

b. Solide : aucun effet

c. Une diminution de volume entraîne une augmentation de la pression $\Delta_r \nu_g = -2$ donc déplacement \rightarrow .

d. $\Delta_r H^0 < 0$ réaction exothermique T augmente \rightarrow déplacement \leftarrow .

$$M_N = 14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_H = 1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{Cl}} = 35,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Données à 600 K	$\text{NH}_3(g)$	$\text{HCl}(g)$	$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$
$\Delta_r H^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-46,2	-92,3	-315,4
S^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	152,5	126,8	94