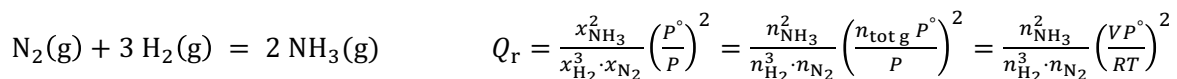


**TD T4****Etude des équilibres physico-chimiques.  
Optimisation des procédés chimiques**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Reconnaitre si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre (T41)	Exo <u>1</u> , 3, 8
Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat (T42)	Exo <u>1</u> , 5, 7
Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de réaction totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques (T43)	Exo <u>2</u> , 5, 6
Identifier les paramètres d'influence et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire (T44)	Exo <u>1</u> , <u>3</u> , 4, 8

**WARNING ! LES ERREURS LES PLUS CLASSIQUES...**

- Le quotient réactionnel d'une réaction en phase gazeuse peut s'écrire de trois manières différentes. Par exemple, pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :



Le choix de l'expression dépendra essentiellement des données de l'énoncé, ou des variables fixes (pression, température, volume...).

- Une rupture d'équilibre suppose toujours la disparition d'au moins une phase condensée ; en revanche, un soluté ou un gaz ne disparaît jamais : sa quantité de matière peut devenir extrêmement faible, mais elle ne devient jamais nulle.

**Donnée commune à tous les exercices :**  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**QCM DE COURS**

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

1/ Il est impossible de fixer librement la valeur d'un nombre de paramètres de description du système (pression, température, volume, fractions molaires) supérieur à la variance.

2/ Une réaction de combustion est thermodynamiquement favorisée à haute température.

3/ La pression est toujours facteur d'équilibre quand les équilibres en place font intervenir des espèces gazeuses.

4/ L'équilibre :  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{Mg}(\text{s}) = \text{Zn}(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s})$  ne peut se produire que pour une température unique.

5/ La dissociation du carbonate de magnésium :  $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , est associé à un état d'équilibre monovariant : si l'on fixe le volume  $V$ , tous les autres paramètres de description sont déterminés.

6/ L'état d'équilibre associé à la réaction :  $4 \text{CuO}(\text{s}) = 2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  est monovariant. Si l'on part de  $\text{CuO}(\text{s})$  seul, ce système n'a plus aucun degré de liberté.

## EXERCICES DE COMPETENCES

### EXERCICE 1 (\*\*): NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE DANS UN SYSTEME

1/ On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac : 
$$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$$

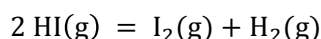
1.a/ Combien de variables intensives peut-on modifier indépendamment pour optimiser la synthèse ?

1.b/ Que devient le nombre de degrés de liberté du système :

- si l'état initial est constitué d'un mélange stœchiométrique de diazote et de dihydrogène ?
- si l'état initial est constitué d'ammoniac pur ?

Proposer un choix de paramètres intensifs indépendant que l'on peut fixer pour définir l'état d'équilibre dans chaque cas.

2/ Lorsque l'équilibre suivant est établi dans un système contenant HI, I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en phase gazeuse :

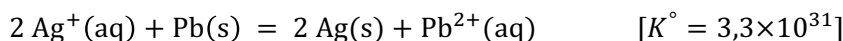


l'état d'équilibre est-il défini si : -  $P$ ,  $T$  et la fraction molaire de HI sont fixées ?

-  $T$  et les fractions molaires de I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont fixées ?

### EXERCICE 2 (\*\*): OXYDATION DU PLOMB

À  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , on ajoute une masse  $m$  de plomb. Il se produit la réaction suivante :



Déterminer la composition finale de la solution (concentrations des espèces en solution, masses des solides) si la masse  $m$  de plomb introduite vaut :

a/  $m = 1,20 \text{ g}$

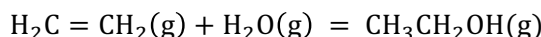
b/  $m = 410 \text{ mg}$

Indiquer si l'état final est un état d'équilibre ou non.

Données :  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g mol}^{-1}$

### EXERCICE 3 (\*\*): SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ETHANOL

L'éthanol peut être synthétisé par hydratation de l'éthylène en phase gazeuse, à environ 300 °C, et sous une pression de 70 bar, en présence d'acide phosphorique adsorbé sur phase supportée :



Données :

	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> C = CH <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) (298 K)	- 235,1	- 241,8	52,3
$S_m^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) (298 K)	282,7	188,7	219,5

$M(\text{C}) = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g mol}^{-1}$   $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,785 \text{ g cm}^{-3}$  à 20 °C

#### 1/ Etude de l'équilibre

1.a/ Calculer les valeurs de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

1.b/ Quelle est l'influence d'une élévation de pression d'une part, et d'une élévation de température d'autre part, sur la position de l'équilibre ? Commenter les conditions de synthèse industrielle.

## 2/ Evolution de l'équilibre et rendement

2.a/ La réaction industrielle est effectuée à partir d'un mélange de 200 mol d'éthène et 200 mol d'eau. Calculer l'avancement à l'équilibre.

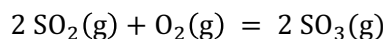
2.b/ On ajoute 10,0 mol d'eau au mélange obtenu à l'équilibre, à pression et température constantes. Calculer l'affinité chimique juste après l'ajout. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il à partir de cet état hors équilibre ?

2.c/ Définir le rendement de cette synthèse. A  $P$  et  $T$  fixés, comment peut-on l'améliorer, d'après les questions précédentes ?

## EXERCICES DE REFLEXION

### EXERCICE 4 (\*\*\*) : PREPARATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE PAR LE PROCÉDE CONTACT

Le trioxyde de soufre est obtenu industriellement par oxydation du dioxyde de soufre selon la réaction d'équation :



L'expression numérique de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température est :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{22\,160}{T} - 21,55$$

1/ En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le procédé contact, la réaction est menée à environ 740 K, en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

2/ La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique d'équilibre ?

La synthèse est réalisée à partir d'un mélange gazeux constitué initialement de  $n_1$  mol de dioxyde de soufre,  $n_1$  mol de dioxygène et  $4n_1$  mol de diazote, porté à 740 K sous une pression  $P$  fixée.

3/ On souhaite obtenir un rendement de 90 % en trioxyde de soufre par rapport au réactif limitant, à l'équilibre. En déduire les quantités de chaque gaz à l'équilibre en fonction de  $n_1$ . Exprimer alors les pressions partielles en chaque gaz à l'équilibre, et calculer la pression  $P$  permettant de  $\lambda$  mol de dioxygène pur et de  $(1 - \lambda)$  mol de dioxyde de soufre, déterminer la valeur de  $\lambda$  permettant de maximiser le rendement à température et pression fixées.

4/ Partant des conditions stœchiométriques (1 mol de  $\text{O}_2$  pour 2 mol de  $\text{SO}_2$ ), l'équilibre étant atteint, on ajoute du diazote au mélange, à température et pression fixées. Le rendement est-il augmenté ou diminué ?

### EXERCICE 5 (\*\*\*) : EQUILIBRE ENTRE DEUX OXYDES DE COBALT

Par chauffage du carbonate de cobalt (+II), on obtient l'oxyde de cobalt (+II). Cet oxyde de cobalt, porté à haute température dans l'air, peut être converti en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  :



Les deux oxydes ne sont pas miscibles à l'état solide.

1/ Calculer la constante d'équilibre thermodynamique à la température  $T = 1150$  K. En déduire la pression de dioxygène à l'équilibre,  $P_{\text{eq}}$  à cette température.

2/ Définir, puis calculer la variance du système lorsqu'il y a équilibre entre les deux oxydes de cobalt. Conclure.

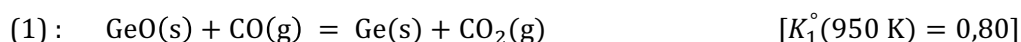
3/ Un récipient de volume  $V_0 = 10,0$  L contient initialement  $n_1 = 1,00$  mol de  $\text{CoO(s)}$  et  $n_2 = 0,300$  mol de  $\text{O}_2(\text{g})$ . Le récipient est maintenu à une température de 1150 K. Indiquer si l'oxyde de cobalt (+II) est oxydé dans ces conditions. Justifier à l'aide de l'affinité chimique.

4/ A cette température, le récipient est comprimé jusqu'à atteindre un volume final  $V_f = 1,00$  L. Rechercher le domaine de volume du récipient pour lequel l'oxydation de l'oxyde de cobalt (+II) a lieu.

5/ Indiquer la nature des espèces présentes dans le récipient en fonction du volume  $V$ , puis exprimer la pression  $P$  dans l'enceinte en fonction de  $V$ .

### EXERCICE 6 (\*\*\*) : REDUCTION DE L'OXYDE DE GERMANIUM [CENTRALE]

A 950 K, on considère les réactions suivantes :



1/ Calculer la variance de deux équilibres simultanés. Commenter en termes de degrés de liberté.

2/ Dans une enceinte fermée de  $V = 3$  L, purgée au préalable, et maintenue à 950 K, on introduit 1,00 mol de monoxyde de carbone. L'équilibre (2) étant établi, calculer les pressions partielles des différents gaz présents dans le mélange.

3/ On ajoute alors, toujours à 950 K, 0,500 mol d'oxyde de germanium solide. Montrer que l'équilibre (1) ne peut pas s'établir, en utilisant l'affinité chimique.

4/ A température de 950 K, on actionne un piston qui permet d'augmenter le volume de l'enceinte. A partir de quel volume l'équilibre (1) peut-il s'établir ?

5/ En continuant d'augmenter le volume de l'enceinte, le carbone solide finit de disparaître. Quel est le volume de l'enceinte correspondant ?

## QUESTIONS SEMI-OUVERTES

### EXERCICE 7 (\*\*\*) : UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM

Montrer que la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau ne dépend que de la température. Pour cela, on pourra tenir compte ou non des ions issus de l'autoprotolyse de l'eau, et on comparera les résultats obtenus.

### EXERCICE 8 (\*\*\*) : CONVERSION DU BUT-1-ENE EN BUTADIENE

L'étude de l'équilibre de conversion du but-1-ène en butadiène :



A 873 K et sous 100 kPa montre que le taux de conversion du but-1-ène est de 30 % environ.

1/ Quels moyens peut-on envisager pour augmenter ce taux de conversion ?

2/ Industriellement, le but-1-ène pur est mélangé à 20 fois son volume de vapeur d'eau surchauffée. L'ensemble passe sur un catalyseur à base de nickel sur phosphate de calcium. La pression dans le réacteur est de 20 kPa et la température de 873 K. Commenter ces conditions.