

TD - CHIMIE

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE & OPTIMISATION

Exo 1 — Dismutation de l'oxyde ferreux

On considère la dismutation de l'oxyde ferreux FeO en fer métal et en oxyde magnétique Fe₃O₄. L'effet de la pression est ici négligé et on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

- Ecrire et équilibrer la réaction de dismutation.
- Déterminer en fonction de T, le $\Delta_r G$ de cette réaction, en négligeant les chaleurs spécifiques des solides.
- La représenter graphiquement et trouver la température d'inversion T_i
- Quelle est le sens d'évolution de la réaction selon la température, et quel est l'état final prévisible du système ?

Données à 1000 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (J.mol ⁻¹)
FeO _(s)	-262504	-198760
Fe ₃ O _{4(s)}	-1085546	-789602

Exo 2 — Conversion du méthane en monoxyde de carbone

Soit la réaction de conversion du méthane : $CH_{4(g)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$

Données : $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$
 $\Delta_r H^\circ = 206.1 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r S^\circ = 214.5 \text{ J/K/mol}$

- Un mélange sortant d'un réacteur a la composition suivante (en fraction molaire) sous 1 bar:
CH₄ : 0.2 CO : 0.1 H₂ : 0.1 H₂O : 0.6
- A 800 K, calculer le $\Delta_r G$ de ce mélange et en déduire dans quel sens la réaction peut se produire.
- On part d'un mélange équimolaire en méthane et en vapeur d'eau à 1200K et sous P = 1 bar maintenue constante. Calculer le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre.

Exo 3 — Corrosion du fer par le chlore

Dans un tube en fer porté à 820 °C, on fait passer un mélange gazeux constitué de H_{2(g)} [25% en volume] et de HCl [75% en volume] sous une pression constante de 1 bar. Y a-t-il corrosion du fer ?

- On envisagera dans un premier temps la première réaction (R₁) seule, pour déterminer la pression de Cl_{2(g)} nécessaire à la corrosion $P_{Cl_2}^{corr}$. Y a-t-il corrosion sous l'effet de (R₁) seule ?
- Ensuite on envisage la production de Cl₂ par la réaction (R₂) seule. En déduire P_{Cl₂} à l'équilibre et conclure quant à la corrosion du fer par (R₁)
- Proposer une réaction unique (R) pour l'oxydation du Fer et calculer directement son $\Delta_r G^\circ$.
- Quel serait l'effet d'une augmentation de pression dans le tube ?

Données à 820 °C :



Exo 4 — Déplacement d'un équilibre

On considère la réaction : $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

- On mélange à $T = 1000 \text{ K}$, sous 1 bar, 1 mole de CO et 2 moles de H_2O . Que se passe-t-il ? Dresser le tableau d'avancement pour
- Déterminer $\Delta_r G^\circ(T)$ puis $\Delta_r G$ en fonction de l'avancement ξ . En déduire ξ_{eq} et les pressions partielles à l'équilibre, la pression étant constante.
- Représenter $\Delta_r G(\xi)$ en fonction de ξ . A l'aide des comportements asymptotiques et de ξ_{eq} tracer l'allure de $G(\xi)$. On pose arbitrairement $G_{eq} = G(\xi_{eq})$.

Données : $\Delta_r H^\circ = -41,4 \text{ kJ/mol}$

$$S^\circ(H_2O) = 234 \text{ J/K/mol}$$

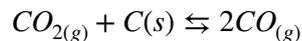
$$S^\circ(H_2) = 166 \text{ J/K/mol}$$

$$S^\circ(CO) = 233 \text{ J/K/mol}$$

$$S^\circ(CO_2) = 259 \text{ J/K/mol}$$

Exo 5 — Equilibre de Boudouard

L'équilibre de Boudouard correspond à la réduction du dioxyde de carbone par le carbone solide en monoxyde de carbone gazeux :



La variation d'enthalpie standard de cette réaction à 298 K (25 °C) vaut : $\Delta_r H^\circ = 172,3 \text{ kJ/mol}$

- Quel est l'effet d'une augmentation de pression sur cet équilibre ?
- Quel est l'effet d'une hausse de température sur cet équilibre ?
- Un récipient de **volume constant** contient initialement du $CO_{(g)}$ pur, sous une pression de 1 bar, à 900°C . On mesure, lorsque l'équilibre est atteint à 900°C la densité du mélange gazeux. On obtient $d = 1,00$. Déterminer la composition du système à l'équilibre, la pression totale et $K^\circ(900^\circ C)$.
Données : masses molaires atomiques (g/mol): $C = 12$ $O = 16$ et $d = M/M_{air}$ rapport des masses molaires
- A 1000 K $\Delta_r G^\circ = -4,2 \text{ kJ/mol}$. On travaille à $T = 1000 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar}$ constantes. On prépare un mélange contenant 0,8 mol de $CO_{(g)}$ 0,2 mol de $CO_{2(g)}$ et du carbone $C(s)$ en excès. Le système évolue-t-il ? Déterminer la composition de la phase gazeuse à l'équilibre.
- Même chose mais en ajoutant initialement 1 mol d'hélium sachant que P reste fixée à 1 bar.
- Peut-on déduire l'effet de l'Hélium sur le déplacement d'équilibre à l'aide de la loi de modération ?