

# 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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 <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
FeO <sub>(s)</sub>	-262504	-198760
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub>	-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:  
CH<sub>4</sub> : 0.2    CO : 0.1    H<sub>2</sub> : 0.1    H<sub>2</sub>O : 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<sub>2(g)</sub> [ 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 (R<sub>1</sub>) seule, pour déterminer la pression de Cl<sub>2(g)</sub> nécessaire à la corrosion  $P_{Cl_2}^{corr}$ . Y a-t-il corrosion sous l'effet de (R<sub>1</sub>) seule ?
- Ensuite on envisage la production de Cl<sub>2</sub> par la réaction (R<sub>2</sub>) seule. En déduire P<sub>Cl<sub>2</sub></sub> à l'équilibre et conclure quant à la corrosion du fer par (R<sub>1</sub>)
- 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  $\xi$ . En déduire  $\xi_{eq}$  et les pressions partielles à l'équilibre, la pression étant constante.
- Représenter  $\Delta_r G(\xi)$  en fonction de  $\xi$ . A l'aide des comportements asymptotiques et de  $\xi_{eq}$  tracer l'allure de  $G(\xi)$ . On pose arbitrairement  $G_{eq} = G(\xi_{eq})$ .

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

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

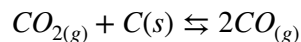
$$S^\circ(H_2) = 166\text{ J/K/mol}$$

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

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

#### 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 ?