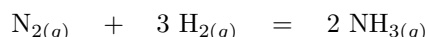




MP* Évolution et équilibre d'un système chimique

Exercice 1 Ajout d'un constituant

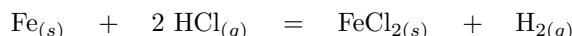
La synthèse de l'ammoniac suit la réaction :



1. Étudier l'influence d'un ajout gazeux inerte (comme de l'argon) sur cet équilibre à pression et température fixés.
2. Même question à volume et température fixés.
3. Étudier l'influence d'un ajout de diazote à température et volume fixés.

Exercice 2 Corrosion d'un tube en fer

Dans un tube en fer à 800 °C sous pression totale $p = p^\circ = 1$ bar, on fait passer un courant gazeux constitué d'un mélange de dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$ et de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$. On appelle x la fraction molaire du dihydrogène dans ce mélange. Le fer peut être corrodé en chlorure ferreux selon la réaction :

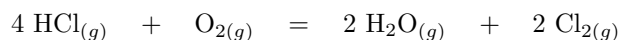


Données à 800 °C : $\Delta_f G^\circ(\text{FeCl}_{2(s)}) = -196$ kJ/mol ; $\Delta_f G^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -103$ kJ/mol

1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 800 °C.
2. En déduire la constante d'équilibre K° à 800 °C.
3. Quelle est la composition du mélange gazeux à l'équilibre, caractérisé par x_e ?
4. En fait, le mélange gazeux $\text{H}_{2(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ circule dans le tube en fer avec une fraction molaire à l'entrée $x_0 = 0,25$. Peut-il y avoir corrosion ?
5. Un étranglement du tube provoque une surpression. Pour quelle pression y a-t-il corrosion pour le même mélange ?

Exercice 3 Équilibre en phase gazeuse

La production de dichlore est actuellement assurée essentiellement par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Cependant, dans le cas où on souhaite valoriser le chlorure d'hydrogène obtenu comme sous-produit dans des synthèses organiques, on utilise la réaction de Deacon :



Le système est maintenu à une température fixée et sous pression $p = 10$ bar, à partir d'un mélange de 4 mol d'air et de 1 mol $\text{HCl}_{(g)}$. La constante d'équilibre à la température de travail vaut $K^\circ = 0,47$.

1. Déterminer la relation entre l'avancement ξ_e de la réaction à l'équilibre, la constante d'équilibre K° et la pression p du système.

Afin de déterminer la valeur de ξ_e on met la relation précédente sous la forme $f(\xi_e) = 0$

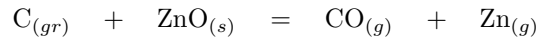
2. Déterminer l'expression de $f(\xi_e)$.
3. À l'aide d'un fichier écrit en langage python, tracer la représentation graphique de $f(\xi_e) = 0$ sur l'intervalle $I = [0, 0.25]$.
4. Est-il possible de mettre en œuvre une méthode dichotomique pour déterminer une solution approchée de l'équation $f(\xi_e) = 0$ sur l'intervalle I ?



- Proposer un algorithme permettant de trouver une solution approchée à 10^{-3} près de l'équation $f(\xi_e) = 0$.
- Comparer le résultat avec la fonction `bisect` disponible dans la bibliothèque `scipy.optimize`
- En déduire la composition du système à l'équilibre.

Exercice 4 Élaboration du zinc

On considère l'équilibre de réduction de l'oxyde de zinc :

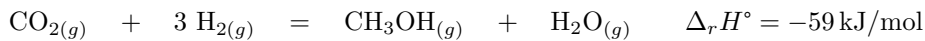


À 1300 K, la constante d'équilibre K° vaut 1,18. On place dans une enceinte initialement vide de volume invariable $V = 10 \text{ L}$ à la température $T = 1300 \text{ K}$, n_0 moles de carbone graphite et n_0 moles d'oxyde de zinc.

- Calculer le nombre de degrés de liberté de ce système.
- Calculer la pression d'équilibre.
- On choisit $n_0 = 0,5 \text{ mol}$. Quelle est la pression finale du mélange obtenu? A-t-on atteint l'équilibre?
- On suppose maintenant que n_0 varie de 0 à 1,0 mol. Déterminer la pression du mélange en fonction de n_0 . Préciser dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

Exercice 5 Optimisation d'un procédé industriel

La réduction du dioxyde de carbone par le dihydrogène conduit au méthanol selon la réaction :

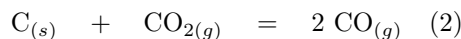
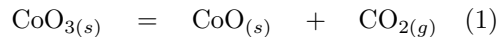


Pour maximiser le rendement de cette synthèse, doit-on :

- Se placer à haute ou basse température?
- Se placer à haute ou basse pression?
- Introduire du diazote de façon isotherme et isochoire?
- introduire du diazote de façon isotherme et isobare?

Exercice 6 Dissociation du carbonate de cobalt

On considère un système physico-chimique au sein duquel interviennent deux équilibres simultanés modélisés par les équations suivantes :



- Déterminer la variance du système physico-chimique à l'équilibre et commenter la valeur trouvée.
- Peut-on fixer indépendamment la température et la pression du système?
- Établir pour chacune de ces deux réactions l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T .

Lorsque le système atteint l'équilibre, la pression partielle en dioxyde de carbone vaut $p_{\text{CO}_2} = 5,0 \text{ bar}$.

- Déterminer alors la température T à laquelle se trouve le système.
- Déterminer la pression partielle en monoxyde de carbone p_{CO} .

Le système est désormais porté à une température de 700 K.

- Calculer les valeurs des constantes d'équilibre K°_1 et K°_2 pour les réaction (1) et (2) à la température $T = 700 \text{ K}$.
- Calculer les pressions partielles des gaz à l'équilibre pour cette température.

Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10,0 \text{ L}$ maintenu à 700 K, on introduit les quantités n_1 de carbonate de cobalt et n_2 de carbone.

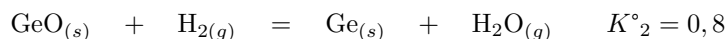
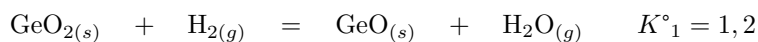
- Déterminer les valeurs minimales de n_1 et n_2 pour que le système puisse atteindre l'équilibre pour les deux réactions (1) et (2).

Données à 298 K :

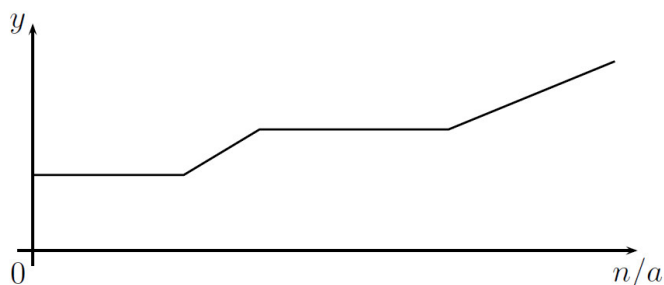
	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CoO}_{(s)}$	$\text{CoCO}_{3(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	-110	-393	-238	-710
S_m° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	6	197	213	53	132

Exercice 7 Équilibres successifs

Dans une enceinte de volume V à 950 K sont introduits a mol de $\text{GeO}_{(s)}$ et, par ajout progressif, n moles de dihydrogène gazeux. Les deux équilibres susceptibles de s'établir sont modélisés par les équations suivantes :



L'ajout de $\text{H}_{2(g)}$ se traduit par une variation du rapport $y = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ représenté ci-après.



1. Pourquoi les deux équilibres ne peuvent-ils pas être simultanés ?
2. Interpréter quantitativement chaque segment de la courbe et trouver les coordonnées des points particuliers.

Exercice 8 Dissociation du phosgène

Le phosgène $\text{COCl}_{2(g)}$ peut se dissocier selon la réaction modélisée par :

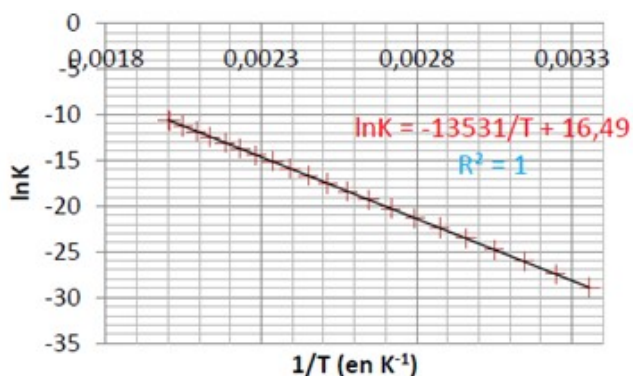


FIGURE 1 – Tracé de $\ln K^\circ = f(1/T)$

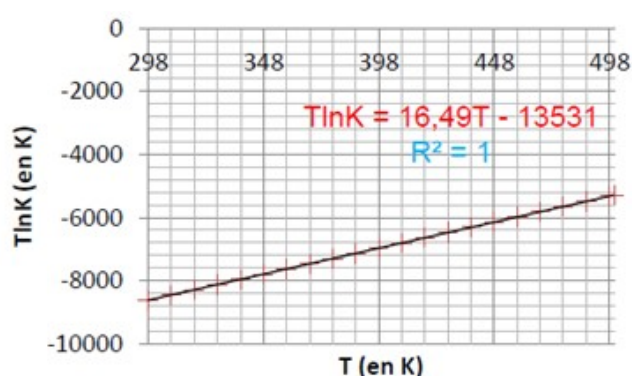


FIGURE 2 – Tracé de $T \ln K^\circ = f(T)$

1. À l'aide des documents ci-dessus, déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de réaction.
2. Proposer des conditions opératoires permettant de favoriser la réaction.
3. À 400 K , déterminer le taux de dissociation du phosgène à l'équilibre ainsi que la densité du mélange gazeux exprimée comme le rapport de la masse molaire du mélange sur la masse molaire de l'air ($29\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).