

Corrigé du TD T4

Etude des équilibres physico-chimiques. Optimisation des procédés chimiques

QCM DE COURS

- 1/ **Faux** : Ce n'est que le nombre de paramètres *intensifs* de description (pression, température, fractions molaires) qui est majoré.
- 2/ **Faux** : Ces réactions sont exothermiques : $\Delta_r H^\circ < 0$. D'après la loi de Van't Hoff, la constante d'équilibre décroît avec la température.
- 3/ **Faux** : exemple des réactions sans variation de quantité de matière gazeuse.
- 4/ **Vrai** : la variance est de 1, donc on pourrait normalement encore fixer librement la température. Cependant, la pression n'étant pas facteur d'équilibre, on doit la fixer pour déterminer l'équilibre, de sorte qu'alors, la température est unique et bien définie.
- 5/ **Faux** : la variance est bien de 1, mais le volume n'est pas un paramètre intensif de description, donc on peut encore fixer la pression ou bien la température.
- 6/ **Faux** : partir de CuO(s) pur ne permet pas d'écrire une nouvelle relation à l'équilibre entre paramètres intensifs de description. Le nombre de degrés de liberté reste égal à 1.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 : NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE DANS UN SYSTEME

1.a/ Nombre de PID : 5 (P , T et trois fractions molaires en phase gazeuse)

Nombre de relations à l'équilibre : 2 (somme des fractions molaires = 1 en phase gazeuse, relation de Guldberg et Waage)

La variance, qui est ici aussi le nombre de degrés de liberté, est donc égale à $L = v - 2 = 5 - 2 = 3$. On peut donc fixer indépendamment trois paramètres intensifs de description.

1.b/ Il y a une relation supplémentaire témoignant des proportions stœchiométriques conservées au cours de la réaction entre les deux réactifs, que l'on parte du mélange stœchiométrique de ces réactifs ou du produit seul : $x_{\text{H}_2}^g = 3x_{\text{N}_2}^g$. Cela réduit le nombre de degrés de liberté : $L = v - 1 = 2$. Dès lors, la pression étant facteur d'équilibre (consommation de gaz lors de la réaction), n'importe lequel des couples des cinq paramètres intensifs de description convient pour définir l'équilibre.

2/ - Calcul de la variance :

Nombre de PID : 5 (P , T , fractions molaires en phase gazeuse des trois gaz)

Nombre de relations à l'équilibre : 2 (somme des fractions molaires = 1 en phase gazeuse, relation de Guldberg et Waage :

$$K^\circ(T) = \frac{x_{\text{H}_2}^g \cdot x_{\text{I}_2}^g}{(x_{\text{HI}}^g)^2}$$

La variance est donc : $v = 5 - 2 = 3$.

- Définition de l'état d'équilibre par P , T et x_{HI}^g : la relation de fermeture permet d'accéder à $x_{\text{H}_2}^g$ en fonction de $x_{\text{I}_2}^g$. En reportant cette relation dans la relation de Guldberg et Waage, on accède donc à une équation à une seule inconnue en $x_{\text{I}_2}^g$, que l'on peut donc déterminer, pour ensuite remonter à $x_{\text{H}_2}^g$. L'état d'équilibre est donc bien défini.

- Définition de l'état d'équilibre par T , $x_{\text{H}_2}^g$ et $x_{\text{I}_2}^g$: la relation de fermeture permet d'accéder à x_{HI}^g , mais ensuite, rien ne permet de déterminer P . On ne peut donc définir un état d'équilibre. De plus, ce choix ne permet pas à coup sûr de vérifier la relation de Guldberg et Waage.

On voit bien ici que la pression n'étant pas facteur d'équilibre, il faut la fixer pour définir un état d'équilibre.

EXERCICE 2 : OXYDATION DU PLOMB

Quantité de matière initiale en ions Ag^+ : $n_0 = cV \approx 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

a/ La quantité de matière initiale en plomb est $n'_0 = \frac{m}{M(\text{Pb})} \approx 5,79 \times 10^{-3}$ mol. Supposons l'équilibre établi :

en mol	$2 \text{ Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Pb}(\text{s})$	=	$2 \text{ Ag}(\text{s})$	+	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$
Etat initial	n_0		n'_0		0		0
Equilibre	$n_0 - 2\xi_{\text{eq}}$		$n'_0 - \xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}

$$K^\circ = \frac{(\xi_{\text{eq}}/V)^c}{((n_0 - 2\xi_{\text{eq}})/V)^2} \quad \text{donne : } \xi_{\text{eq}} \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol. Donc à l'état final (équilibre) :}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &\approx 0 \text{ mol L}^{-1} \text{ (quantité infime)} & [\text{Pb}^{2+}] &\approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \\ n(\text{Pb}) &\approx 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol soit } 0,68 \text{ g} & n(\text{Ag}) &\approx 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol soit } 0,54 \text{ g} \end{aligned}$$

b/ La quantité de matière initiale en plomb est $n'_0 = \frac{m}{M(\text{Pb})} \approx 1,98 \times 10^{-3}$ mol. Supposons l'équilibre établi. Avec le même raisonnement, on trouve : $\xi_{\text{eq}} \approx 2,5 \times 10^{-3}$ mol. Donc à l'état final, on aurait : $n(\text{Pb}) \approx -0,5 \times 10^{-3}$ mol, ce qui est IMPOSSIBLE.

L'hypothèse d'un état d'équilibre était erronée, ce qui indique que l'équilibre est rompu vers la droite, et que : $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n'_0$. Cela donne dans l'état final :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &\approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ (en excès)} & [\text{Pb}^{2+}] &\approx 1,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \\ n(\text{Pb}) &= 0 \text{ mol soit } 0 \text{ g (totalement consommé)} & n(\text{Ag}) &\approx 3,96 \times 10^{-3} \text{ mol soit } 0,427 \text{ g} \end{aligned}$$

EXERCICE 3 : SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ETHANOL

1.a/ On utilise la loi de Hess à 298 K : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})) \approx -45,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Par définition à 298 K : $\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - S_m^\circ(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})) \approx -0,1255 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Enfin, par définition à $T = 298 \text{ K}$: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \approx -8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

1.b/ - Influence d'une augmentation de la pression sur la position de l'équilibre : la relation de Guldberg et Waage s'écrit

$K^\circ(T) = \frac{P^\circ}{P} \cdot \frac{x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{x_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$. A température constante, une augmentation de la pression entraîne une augmentation de $\frac{x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{x_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$, donc un **déplacement de l'équilibre vers la droite**.

- Influence d'une augmentation de la température sur la position de l'équilibre : d'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$.

Ainsi, $K^\circ(T)$ diminue quand la température augmente. A P constante, d'après la relation de Guldberg et Waage, $\frac{x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{x_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$ diminue donc si la température augmente : on a un **déplacement d'équilibre vers la gauche**.

Il est donc normal que dans l'industrie, cette réaction soit réalisée à assez haute pression. En revanche, la température est relativement élevée pour favoriser la cinétique de la réaction (compromis cinétique/thermodynamique).

2.a/ On dresse un tableau d'avancement

(mol)	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$	Gaz total
$t = 0$	200		200		0	400
équilibre	$200 - \xi_{\text{eq}}$		$200 - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}	$400 - \xi_{\text{eq}}$

A l'équilibre : $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right) = \frac{P^\circ}{P} \cdot \frac{x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{x_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$ soit : $\frac{P^\circ}{P} \cdot \frac{\xi_{\text{eq}} \times (400 - \xi_{\text{eq}})}{(200 - \xi_{\text{eq}})^2} \approx 3,99 \times 10^{-3}$ avec $P = 70P^\circ$, $T = 573 \text{ K}$.

On trouve : $\xi_{\text{eq}} \approx 23,2 \text{ mol}$.

2.b/ Après ajout de 10,0 mol d'eau :

(mol)	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	=	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$	Gaz total
Equilibre initial	176,8		176,8		23,2	376,8
Après ajout	176,8		186,8		23,2	386,8

$Q_r = \frac{P^\circ}{P} \cdot \frac{x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{x_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 3,88 \times 10^{-3}$ et $K^\circ \approx 3,99 \times 10^{-3}$ donc $\mathcal{A} = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \approx +133 \text{ J mol}^{-1} > 0$. **L'équilibre se déplace donc vers la droite.**

2.c/ - Rendement de la synthèse : on peut le définir sous contrôle thermodynamique par $\eta_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{\max(n_{\text{éthène}}^0, n_{\text{eau}}^0)}$

- Amélioration du rendement à pression et température constante : on a vu qu'à quantité de matière initiale en éthène constante, l'augmentation de celle en eau permet d'augmenter ξ_{eq} . **On peut donc, pour augmenter η_{eq} , travailler en présence d'un excès d'eau.**

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 4 : PREPARATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE PAR LE PROCEDE CONTACT

1) $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \approx - \frac{22640}{T^2} K^{-1} \Rightarrow \Delta_r H^0 \approx -22640 R \text{ J mol}^{-1}$
 A.N: $\Delta_r H^0 = -188,98 \text{ kJ mol}^{-1}$

2) La présence du catalyseur n'a aucune influence sur $K^0 = Q_{reg}$.

3) * Le réactif limitant est SO_2 car $\frac{n_2}{2} < n_1 \Rightarrow \eta = \frac{2 \xi_{eq}}{2 \xi_{max}} = \frac{2 \xi_{eq}}{n_1}$
 $n_1/2 \rightarrow$

$$\begin{array}{c} \text{mol} \\ t=0 \\ \text{eq} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} 2SO_2(g) + O_2(g) & = & 2SO_3(g) \\ n_1 & n_2 & 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{gaz total} \\ 2n_1 + 4n_2 = 6n_2 \\ (2n_1 - \xi_{eq}) + 4n_2 = 6n_1 - \xi_{eq} \end{array} \right. \begin{array}{l} N_2(g) \\ \downarrow \end{array}$$

On veut $\eta = 90\% \Rightarrow \xi_{eq} = 0,90 \times \frac{n_1}{2} = 0,45n_1$

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{SO_2}^{eq} = 0,10n_1 \\ n_{O_2}^{eq} = 0,55n_1 \\ n_{SO_3}^{eq} = 0,90n_1 \\ n_{N_2}^{eq} = 4n_1 \\ (n_{tot}^{eq} = 5,55n_1) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{SO_2}^{eq} = 0,018 \\ x_{O_2}^{eq} = 0,099 \\ x_{SO_3}^{eq} = 0,16 \\ x_{N_2}^{eq} = 0,72 \end{cases} \Rightarrow K^0 = Q_{reg} = \frac{(x_{SO_3}^{eq})^2}{(x_{SO_2}^{eq})^2 (x_{O_2}^{eq})} \frac{p^0}{P_{eq}}$$

avec $K^0 \approx 8,14 \cdot 10^3$

$P_{eq} \approx 9,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

4) * Etat d'équilibre : $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$ | tot gaz

$$\begin{array}{c} r=0 \\ eq \end{array} \quad \begin{array}{ccc} 2 \text{ mol} & 1 \text{ mol} & 0 \text{ mol} \\ 2(1-\xi_{eq}) \text{ mol} & (1-\xi_{eq}) \text{ mol} & (2\xi_{eq}) \text{ mol} \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} 3 \text{ mol} \\ (3-\xi_{eq}) \text{ mol} \end{array} \right.$$

\Rightarrow A l'équilibre: $K^0 = Q_{reg} = \frac{(n_{SO_3}^{eq})^2 \times (n_{tot}^{eq})}{(n_{SO_2}^{eq})^2 (n_{O_2}^{eq})} \times \frac{p^0}{P}$

$\Rightarrow K^0 = Q_{reg} = \frac{\xi_{eq}^2 (3-\xi_{eq})}{(1-\xi_{eq})^3} \times \frac{p^0}{P}$

* Après ajout de N_2 (n mol) à l'état d'équilibre: $n_{tot}^{eq} = 3+n-\xi_{eq}$

$\Rightarrow Q_r = \frac{(\xi_{eq})^2 (3+n-\xi_{eq}) p^0}{(1-\xi_{eq})^3 P} > Q_{reg} = K^0$

$$\begin{array}{c} \leftarrow Q_r \\ \leftarrow Q_r \\ K^0 = Q_{reg} \\ \rightarrow Q_r \end{array}$$

L'équilibre se déplace donc du sens indirect, ce qui diminue donc le rendement.

EXERCICE 5 : EQUILIBRE ENTRE DEUX OXYDES DE COBALT

1) A $T = 1150\text{K}$, $6\text{CoO}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{Co}_3\text{O}_4(s)$
 $\Delta_r G^\circ \approx 11,3 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \approx 0,307$

• Or, $K^\circ = Q_{req} = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{P^\circ}{K^\circ} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{10^5}{0,307} \approx 3,26 \text{ bar}$
 à 1150K.

2) Le système à l'équilibre est décrit par $P, T, x_{\text{CoO}}^s = 1, x_{\text{Co}_3\text{O}_4}^s = 1$ et $x_{\text{O}_2}^g = 1$. Or, $K_{(T)}^\circ = \frac{P^\circ}{P}$ à l'équilibre. On a donc 5 paramètres intensifs de description reliés par 4 relations à l'équilibre: $\nu = 5 - 4 = 1$

En pratique, fixer T permet, au même titre que fixer P , de définir complètement l'état d'équilibre

3) $A_0 = RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right)$ avec $K^\circ \approx 0,307$ et $Q_r = \frac{P^\circ}{P}$. Or, $P_0 V = n_2 RT$
 $\Rightarrow P_0 \approx 2,87 \text{ bar} \Rightarrow Q_r \approx 0,348 > K^\circ$

Ainsi, $A_0 < 0$: la réaction se déroule dans le sens indirect, opposé à l'oxydation de CoO (comme $n(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0$, il n'y a pas de réaction en réalité).
 Ainsi, CoO n'est pas oxydé dans ces conditions.

4) *Analyse de problème: avec $V_0 = 10,0\text{L}$, $P = P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2,eq}$. L'equilibre ne s'établira qu'à partir du moment où P_{O_2} atteint

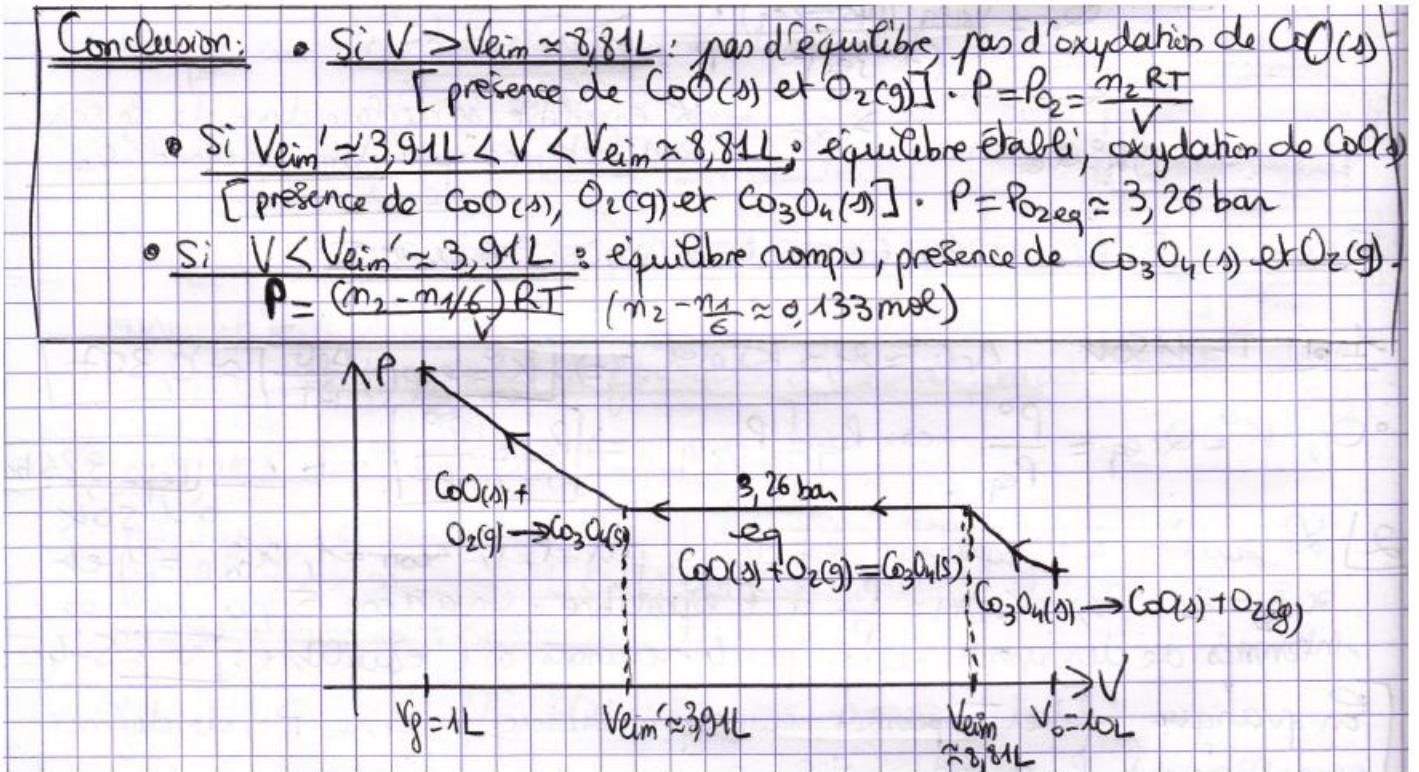
$P_{\text{O}_2,eq} = \frac{P^\circ}{K^\circ} = 3,26 \text{ bar}$, soit quand $\frac{n_2 RT}{V_{\text{lim}}} = \frac{P_{\text{O}_2,eq}}{P^\circ} \Rightarrow V_{\text{lim}} = \frac{K^\circ n_2 RT}{P^\circ}$
 $V_{\text{lim}} \approx 8,81\text{L}$

Bilan provisoire:
 → Si $V > V_{\text{lim}} = 8,81\text{L}$: pas d'équilibre, pas d'oxydation
 → Si $V < V_{\text{lim}}$, la réaction est amorcée, avec $P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2,eq} = 3,26 \text{ bar}$

*MAIS l'équilibre n'est établi que si $n(\text{CoO}(s)) > 0$. Calculons $n(\text{CoO}(s)) = f(V)$ en supposant l'équilibre établi:

$n(\text{CoO}(s)) = n_1 - 6\xi_{eq}$ avec $n(\text{O}_2) = n_2 - \xi_{eq} \Rightarrow \xi_{eq} = n_2 - n(\text{O}_2(g))$
 et $n(\text{O}_2(g)) = \frac{P_{\text{O}_2,eq} V}{RT} \Rightarrow n(\text{CoO}(s)) = n_1 - 6\left(n_2 - \frac{P_{\text{O}_2,eq} V}{RT}\right)$
 $n(\text{CoO}(s)) = n_1 - 6n_2 + \frac{6P_{\text{O}_2,eq} V}{RT}$

L'équilibre n'est donc établi que si $n(\text{CoO}(s)) > 0$
 $\Rightarrow V > V_{\text{lim}}' = \frac{(n_2 - n_1/6) RT K^\circ}{P^\circ} \Rightarrow \text{A.N. } V_{\text{lim}}' \approx 3,91\text{L}$



EXERCICE 6 : EQUILIBRES SUCCESSIFS OU SIMULTANES ?

1/ Le système est décrit par $X = 7$ paramètres intensifs de description ($P, T, x_{\text{GeO}}^{s1}, x_{\text{Ge}}^{s2}, x_{\text{C}}^{s3}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CO}}$) à l'équilibre, reliés par $Y = 6$ relations : $x_{\text{GeO}}^{s1} = 0, x_{\text{Ge}}^{s2} = 0, x_{\text{C}}^{s3} = 0, P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = P, K_1 = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ et $K_2 = P_{\text{CO}_2} \cdot P^\circ / (P_{\text{CO}})^2$. La variance est donc de $\nu = X - Y = 1$. Les deux équilibres peuvent donc être établis simultanément à n'importe quelle température, notamment à 950 K ; mais alors, la pression totale P et les deux pressions partielles ($P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CO}}$) sont parfaitement déterminées.

2/

(en mol)	2 CO(g)	=	CO ₂ (g)	+	C(s)	Gaz total
$t = 0$	1,00		0		0	1,00
équilibre	$1,00 - 2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$	$1,00 - \xi_{\text{éq}}$

$$K_2^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \cdot P^\circ}{(P_{\text{CO}, \text{eq}})^2} = \frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}} \cdot \frac{x_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{(x_{\text{CO}, \text{eq}})^2} = \frac{P^\circ}{P_{\text{eq}}} \cdot \frac{n_{\text{CO}_2, \text{eq}} \cdot n_{\text{tot gaz, eq}}^2}{(n_{\text{CO}, \text{eq}})^2}$$

Or, $P_{\text{eq}} V = n_{\text{tot gaz, eq}} RT$ soit $\frac{n_{\text{tot gaz, eq}}}{P_{\text{eq}}} = \frac{V}{RT}$. Donc : $K_2^\circ = \frac{P^\circ V}{RT} \cdot \frac{\xi_{\text{éq}}}{(1,00 - 2\xi_{\text{éq}})^2} \approx 2,0$.

On trouve : $\xi_{\text{éq}} \approx 0,45(4) \text{ mol}$. Ainsi :

- $n_{\text{tot gaz, eq}} \approx 0,54(6) \text{ mol}$ et $P_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{tot gaz, eq}} RT}{V} \approx 14, (4) \text{ bar}$;
- $x_{\text{CO}_2, \text{eq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_{\text{tot gaz, eq}}} \approx 0,83(2)$ donc $P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = P_{\text{eq}} \cdot x_{\text{CO}_2, \text{eq}} \approx 12 \text{ bar}$;
- $P_{\text{CO}, \text{eq}} = P_{\text{eq}} (1 - x_{\text{CO}_2, \text{eq}}) \approx 2,4 \text{ bar}$.

3/ Après ajout de 0,500 mol de GeO(s), l'affinité de la première réaction vaut : $\mathcal{A}_1 = RT \ln \frac{K_1^\circ}{Q_{r1}} = RT \ln \frac{K_1^\circ \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ où les pressions partielles sont celles calculées précédemment pour l'équilibre (2). On trouve : $\mathcal{A}_1 \approx -14 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$. La réaction est donc censée se dérouler dans le sens inverse, mais ceci est impossible car il n'y a pas de germanium solide dans le réacteur. L'équilibre (1) ne peut donc pas s'établir dans ces conditions de volume du réacteur (le volume fixe Q_{r1} , qui doit être inférieur à K_1° pour que la réaction (1) se déroule dans le sens direct et que l'équilibre (1) puisse s'établir).

4/ L'équilibre (1) pourra donc s'établir dès que Q_{r1} passe en-dessous de la valeur K_1° . Au moment où il s'établit, on a donc

$Q_{r1} = K_1^\circ$, soit $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{\xi_{\text{éq}'}}{1,00 - 2\xi_{\text{éq}'}} = K_1^\circ \approx 0,80$ où $\xi_{\text{éq}'}$ est le nouvel avancement à l'équilibre de la réaction (2). On trouve : $\xi_{\text{éq}'} \approx 0,30$ (8) mol. On en déduit le volume par la relation : $K_2^\circ = \frac{P^\circ V}{RT} \cdot \frac{\xi_{\text{éq}'}}{(1,00 - 2\xi_{\text{éq}'})^2} \Leftrightarrow V = K_2^\circ \cdot \frac{RT}{P^\circ} \cdot \frac{(1,00 - 2\xi_{\text{éq}'})^2}{\xi_{\text{éq}'}}$. Le volume limite de coexistence des deux équilibres est donc $V \approx 76$ L.

5/ Si $V > 76$ L, les deux équilibres sont désormais établis donc : $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = K_1^\circ$ et $\frac{P_{CO_2}}{(P_{CO})^2} = K_2^\circ$ donc $P_{CO} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} \approx 0,40$ bar et $P_{CO_2} = \frac{(K_1^\circ)^2}{K_2^\circ} \approx 0,32$ bar.

Le carbone graphite disparaît dès que $n_{CO} + n_{CO_2} = n_{CO}^0 = 1,00$ mol soit $\frac{V}{RT} (P_{CO} + P_{CO_2}) = n_{CO}^0$. Alors, $V = \frac{n_{CO}^0 RT}{P_{CO} + P_{CO_2}} \approx 110$ L. Donc, si le volume de l'enceinte est supérieur à 110 L, l'équilibre (2) est rompu et seul l'équilibre (1) subsiste.

QUESTIONS SEMI-OUVERTES

EXERCICE 7 : UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM (PISTES)

Nombre de degrés de liberté en présence de l'équilibre de solubilité de NaCl. (prendre en compte le fait qu'on part de NaCl(s), et éventuellement l'autoprotolyse de l'eau (cela rajoute des paramètres et des relations à l'équilibre entre ces paramètres). ?

EXERCICE 8 : CONVERSION DU BUT-1-ENE EN BUTADIENE (PISTES)

1] Envisager les facteurs d'équilibre P et T
2] Commenter le fait qu'ajouter de la vapeur d'eau permet d'améliorer le rendement.