

TD03 : équilibres chimiques (correction)

Equ012. Oxydes de cobalt (*)

1. L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

$$\Delta_r H^\circ = -891 - 3 \times (-273,9) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -69,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S^\circ = 102,5 - 0,5 \times (205,2) - 3 \times 53 \Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = -159,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = (-69,3 + 0,159 \times T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

L'entropie standard de réaction est négative exprimant la diminution du nombre d'entités gazeuses dans le sens direct.

2. Avec des activités égales à 1 pour les solides :

$$K^\circ = \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)^{1/2}$$

3. On exprime la constante d'équilibre à l'aide de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$K^\circ = \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)^{1/2} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{RT_1} \right)$$

$$P_{O_2} = P^\circ \exp \left(2 \frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{RT_1} \right) = \exp \left(2 \times \frac{-69300 + 159 \times 1150}{8,31 \times 1150} \right)$$

$\boxed{P_{O_2}^{eq} = 2,1 \times 10^{10} \text{ bar}}$; cette valeur considérable indique que l'équilibre n'est pas atteint, Co_3O_4 se décompose totalement.

Equ002. Expression d'un quotient de réaction (*)

Le quotient de réaction peut s'exprimer de différentes façons :

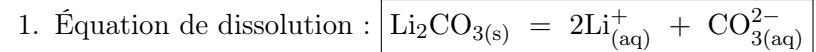
$$Q_r = \left(\frac{p_{CO}}{p^\circ} \right)^2 \frac{p^\circ}{p_{CO_2}} \Rightarrow \boxed{Q_r = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \times p^\circ}}$$

$$Q_r = \frac{x_{CO}^2 \times p_{tot}^2}{x_{CO_2} \times p_{tot} \times p^\circ} \Rightarrow \boxed{Q_r = \frac{x_{CO}^2 p_{tot}}{x_{CO_2} p^\circ}}$$

$$Q_r = \frac{n_{CO}^2}{n_{tot}^2} \frac{n_{tot} p_{tot}}{n_{CO_2} p^\circ} \Rightarrow \boxed{Q_r = \frac{n_{CO}^2}{n_{tot} \times n_{CO_2}} \frac{p_{tot}}{p^\circ}}$$

avec $n_{tot} = n_{CO_2} + n_{CO}$.

Equ013. Carbonate de lithium (Extrait Mines-Ponts 2015,*).

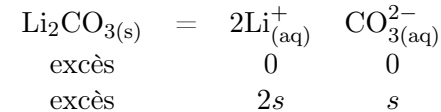


2. On constate que la solubilité est plus importante à basse température, la réaction de dissolution est favorisée par une baisse de température, la réaction est **exothermique**.

3. Pour une réaction exothermique, **l'enthalpie standard de réaction est de signe négatif**.

4. L'énoncé fournit la solubilité qui peut être reliée à la constante d'équilibre et ceci pour deux températures distinctes ; pour trouver l'enthalpie standard de réaction, l'idée consiste alors à appliquer la loi de Van't Hoff.

On commence par dresser un tableau d'avancement avec s la solubilité :



À l'équilibre $K^\circ = [\text{Li}^{2+}]^2[\text{CO}_3^{2-}] = 4s^2 \times s = 4s^3$

On intègre alors la relation de Van't Hoff en supposant l'enthalpie de réaction constante dans le domaine de température considéré :

$$d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d(\ln K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \frac{R \ln(K_2/K_1) \times T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Et finalement en exprimant les constantes d'équilibre à l'aide des solubilités :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{3R \ln(s_2/s_1) \times T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{3 \times 8,31 \ln(1/2) \times (273 + 20) \times (273 + 100)}{80} \quad \boxed{\Delta_r H^\circ \approx -24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Equ004. Dimérisation (**)

1. Commençons par dresser un tableau d'avancement :

$2\text{FeCl}_{3(g)}$	$=$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)}$
n_0		0
$n_0 - 2\xi_{eq}$		ξ_{eq}

On exprime alors la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{Fe_2Cl_6} \times p^\circ}{(p_{FeCl_3})^2} = \frac{x_{Fe_2Cl_6}}{(x_{FeCl_3})^2} \times \frac{p^\circ}{p_{tot}} = \frac{\xi_{eq}}{n_{tot}} \times \frac{n_{tot}^2}{(n_0 - 2\xi_{eq})^2} \times \frac{p^\circ}{p_{tot}}$$

Avec $\alpha = 2\xi_{eq}/n_0$ et $n_{tot} = n_0 - \xi_{eq}$, on en déduit :

$$K^\circ = \frac{\alpha}{2} \times \frac{1 - \alpha/2}{(1 - \alpha)^2} \times \frac{p^\circ}{p_{tot}}$$

Sachant que $p_{tot} = p^\circ = 1$ bar, on obtient finalement :

$$K^\circ = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4(1 - \alpha)^2}$$

2. Avec les valeurs proposées : $K_1 = K(T_1) = 1,10$ et $K_2 = K(T_2) = 0,528$.

3. On part de la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{donc} \quad d(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

Il reste à intégrer cette relation entre T_1 et T_2 :

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = R \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = -49,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Equ005. Variance d'un système (**)

1. Système 1 : on dénombre 6 paramètres intensifs (T , p , et 4 fractions molaires) liés par deux relations (constante d'équilibre et relation entre les fractions molaires dans la phase gazeuse), en conséquence :

$$v = 6 - 2 \quad \boxed{v = 4}$$

Système 2 : on dénombre 4 paramètres intensifs (T , p , et 2 fractions molaires) liés par deux relations (constante d'équilibre et relation entre les fractions molaires dans la phase gazeuse), en conséquence :

$$v = 4 - 2 \quad \boxed{v = 2}$$

Fixer T et p impose les caractéristiques de l'équilibre.

Système 3 : on dénombre 2 paramètres intensifs (T , p , pas de fractions molaires chacune des phases étant pure) liés par une relation (constante d'équilibre), en conséquence :

$$v = 2 - 1 \quad \boxed{v = 1}$$

Fixer T impose les caractéristiques de l'équilibre.

2. Variance particularisée :

(a) les réactifs seuls en proportions quelconques :

→ Système 1 : la contrainte impose $x_{H_2} = 2x_{CO_2}$, par rapport au cas général, on ajoute une relation supplémentaire entre paramètres intensifs, il reste donc **3 degrés de liberté**.

→ Système 2 : la contrainte n'impose aucune relation supplémentaire entre paramètres intensifs car il y a un unique produit, il y a donc toujours **2 degrés de liberté**.

→ Système 3 : la contrainte n'impose aucune relation supplémentaire entre paramètres intensifs car il y a un unique produit, il y a donc toujours **1 seul degré de liberté**.

(b) les réactifs seuls en proportions stœchiométriques :

→ Système 1 : la contrainte impose $x_{CH_4} = x_{O_2}$, on ajoute à nouveau une relation supplémentaire entre paramètres intensifs, il reste donc **2 degrés de liberté**.

→ Système 2 : la contrainte n'impose aucune relation supplémentaire entre les fractions molaires des réactifs qui sont dans deux phases distinctes, il y a donc toujours **2 degrés de liberté**.

→ Système 3 : la contrainte n'impose aucune relation supplémentaire entre les fractions molaires des réactifs qui sont dans deux phases distinctes, il y a donc toujours **1 seul degré de liberté**.

Equ014. Oxydes d'azote (**)

1. Exprimons le quotient de réaction en fonction des quantités de matière :

$$Q_r = \frac{P_{NO_2}(P^\circ)^{1/2}}{P_{NO}P_{O_2}^{1/2}} = \frac{n_{NO_2} \times n_{tot}^{1/2}}{n_{NO} \times n_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P^\circ}{P_{tot}} \right)^{1/2}$$

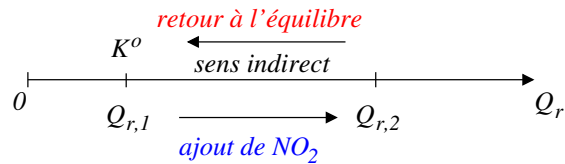
Avec les valeurs des quantités de matière à l'équilibre, on obtient la valeur de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{0,7 \times 1,15^{1/2}}{0,3 \times 0,15^{1/2}} \Rightarrow \boxed{K^\circ = 6,5}$$

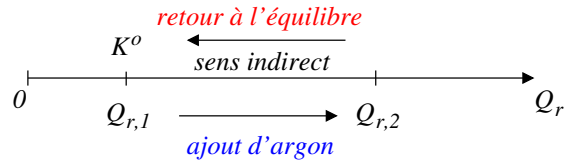
2. Déplacements d'équilibre :

Dans tous les cas, on part d'une situation d'équilibre pour laquelle $Q_r(x_{eq}) = K^\circ$. La température étant fixée, la constante d'équilibre l'est aussi.

(a) Un ajout de NO_2 entraîne une augmentation de n_{NO_2} et de n_{tot} et donc du quotient de réaction. Le retour à l'équilibre nécessite une diminution du quotient de réaction, c'est à dire une réaction dans le **sens indirect**.



- (b) Un ajout d'argon, gaz inerte, entraîne une augmentation de n_{tot} et donc du quotient de réaction. Le retour à l'équilibre nécessite une diminution du quotient de réaction, c'est à dire une réaction dans le **sens indirect**.

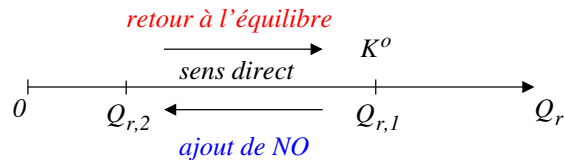


- (c) Un ajout de NO entraîne une augmentation de n_{NO} et de n_{tot} , l'indétermination dans l'évolution de la fraction associée au quotient de réaction nécessite de considérer la différentielle logarithmique :

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = -\frac{dn_{NO}}{n_{NO}} + \frac{1}{2} \frac{dn_{tot}}{n_{tot}} = \left(\frac{1}{2n_{tot}} - \frac{1}{n_{NO}} \right) dn_{NO}$$

Nécessairement $2n_{tot} > n_{NO}$ donc $1/(2n_{tot}) < 1/n_{NO}$; $dn_{NO} > 0$ entraîne $dQ_r/Q_r < 0$ et donc une diminution du quotient de réaction.

Le retour à l'équilibre passe par une augmentation du quotient de réaction, c'est à dire une réaction dans le **sens direct**.



Equ015. Pyroméallurgie du nickel (**)

1. Le quotient de réaction et la constante d'équilibre ont pour expression :

$$Q_r = \frac{p^\circ}{p_{O_2}} \quad \text{et} \quad K^\circ = \frac{p^\circ}{p_{O_2}^{eq}}$$

On en déduit l'expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \Rightarrow \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}^{eq}}{p_{O_2}} \right)$$

2. Dans l'air ambiant $p_{O_2} \approx 0,2$ bar, $p_{O_2} > p_{O_2}^{eq}$, $\Delta_r G < 0$.

Le critère d'évolution s'écrit $\Delta_r G d\xi < 0$, ce qui impose $d\xi > 0$ et une **évolution du système dans le sens direct jusqu'à oxydation totale**

du nickel solide ; en effet, malgré la réaction, le quotient de réaction reste bloqué à la valeur de la pression en dioxygène imposée par l'atmosphère et ne peut atteindre K° .

Sans surprise si on impose une pression en dioxygène supérieure à la pression d'équilibre, le système évolue en tentant de consommer le dioxygène pour ramener la pression à sa valeur d'équilibre.

3. Le critère thermodynamique impose une oxydation totale du nickel ; si cette oxydation n'est pas observée, cela est nécessairement dû à un **blocage cinétique**.

Equ016. Gaz à l'eau (**)

1. On commence par déterminer la constante de réaction à 800 K :

$$K^\circ(800) = \exp \left(-\frac{[206 \times 10^3 - 800 \times 214,5]}{8,31 \times 800} \right) \Rightarrow K^\circ(800) = 5,7 \times 10^{-3}$$

On détermine ensuite l'expression du quotient de réaction en fonction des quantités de matière :

$$Q_r = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O} (P^\circ)^2} = \frac{n_{H_2}^3 \times n_{CO}}{n_{H_2O} \times n_{CH_4} \times n_{tot}^2} \left(\frac{P_{tot}}{P^\circ} \right)^2$$

Avec $P_{tot} = P_0 = 1$ bar, et les quantités de matière initiales :

$$Q_{r,i} = \frac{0,6^3 \times 0,1}{0,1 \times 0,2 \times 1^2} = 1,1$$

$Q_{r,i} > K^\circ$, la réaction a lieu dans le **sens indirect**.

2. À la température de 1200 K :

$$K^\circ(1200) = \exp \left(-\frac{[206 \times 10^3 - 1200 \times 214,5]}{8,31 \times 1200} \right) \Rightarrow K^\circ(1200) = 173$$

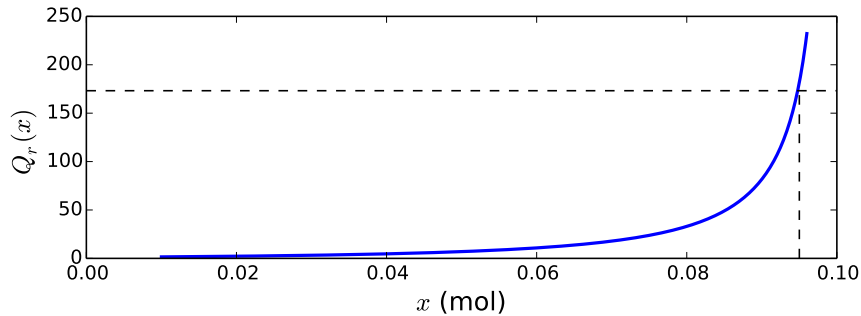
3. On commence par dresser un tableau d'avancement

CH ₄	+	H ₂ O	=	CO	+	3H ₂		$n_{tot,gaz}$
0,2		0,1		0,1		0,6		1
$0,2 - x_{eq}$		$0,1 - x_{eq}$		$0,1 + x_{eq}$		$0,6 + 3x_{eq}$		$1 + 2x_{eq}$

L'avancement à l'équilibre est caractérisé par :

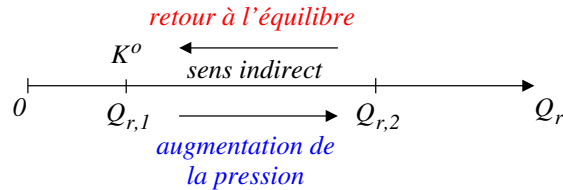
$$Q_r(x_{eq}) = \frac{(0,6 + 3x_{eq})^3 (0,1 + x_{eq})}{(0,1 - x_{eq})(0,2 - x_{eq})} \times \frac{1}{(1 + 2x_{eq})^2} = K^\circ(1200)$$

Pour déterminer x_{eq} , on peut tracer $Q_r(x)$ et déterminer pour quelle valeur de x la courbe coupe la valeur de la constante d'équilibre.



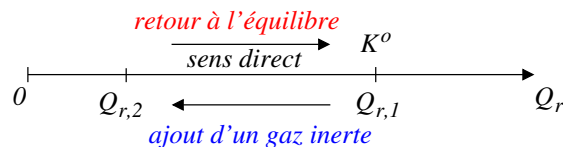
On en déduit $x_{eq} \approx 0,095 \text{ mol}$, et donc $n_{CH_4}^{eq} = 0,105 \text{ mol}$, $n_{H_2O} = 5,0 \text{ mmol}$, $n_{CO} = 0,195 \text{ mol}$ et $n_{H_2} = 0,885 \text{ mol}$.

4. On part d'une situation d'équilibre pour laquelle $Q(x_{eq,1}) = K^o$; d'après l'expression du quotient de réaction obtenue à la première question, une augmentation de pression totale entraîne une augmentation du quotient de réaction; la température étant fixée, la constante d'équilibre l'est aussi, le retour à l'équilibre nécessite une diminution du quotient de réaction et donc une réaction dans le **sens indirect**.



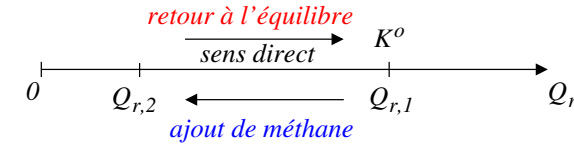
On retrouve l'idée qu'une augmentation de pression entraîne une réaction dans le sens de la diminution du nombre d'entités gazeuses.

5. On part d'une situation d'équilibre pour laquelle $Q(x_{eq,1}) = K^o$; d'après l'expression du quotient de réaction obtenue à la première question, l'ajout d'un gaz inerte entraîne une augmentation de n_{tot} et donc une diminution du quotient de réaction; la température étant fixée, la constante d'équilibre l'est aussi, le retour à l'équilibre nécessite une augmentation du quotient de réaction et donc une réaction dans le **sens direct**.



6. On part d'une situation d'équilibre pour laquelle $Q(x_{eq,1}) = K^o$; d'après l'expression du quotient de réaction obtenue à la première question, l'ajout

de méthane entraîne une augmentation de n_{tot} et de n_{CH_4} et donc une diminution du quotient de réaction; la température étant fixée, la constante d'équilibre l'est aussi, le retour à l'équilibre nécessite une augmentation du quotient de réaction et donc une réaction dans le **sens direct**.



Equ017. Calcination (Extrait CCP PC 2015,*).

- Équation de la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $v = X - Y$, avec X le nombre de paramètres intensifs et Y le nombre de relations entre ces paramètres.
Les corps étant seuls dans leur phase, les paramètres intensifs sont la pression P et la température T , donc $X = 2$.
L'équilibre impose une relation entre ces paramètres intensifs $Y = 1$.
En conséquence $v = 1$.
À l'équilibre pression et température sont liées, imposer l'une de ces grandeurs fixe la seconde.
- Grandeurs de réaction :

$$\rightarrow \Delta_r H^\circ = -600 - 350 + 1100 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta_r S^\circ = 105 + 270 - 225 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique, une **augmentation de la température** favorise la réaction dans le sens direct.

$\Delta_r S^\circ > 0$; le nombre de coefficients gazeux est plus important à droite, une **baisse de pression** favorise donc la réaction dans le sens direct.

Avec une variance égale à 1, la modification de la température ou de la pression risque d'entraîner une rupture d'équilibre et non un déplacement d'équilibre.

- La réaction est endothermique donc il faut l'entretenir pour que la température soit maintenue à 1000 K.

Equ018. Réduction du trichlorosilane par le dihydrogène.

- Les paramètres intensifs décrivant le système sont au nombre de cinq : P , T et les fractions molaires des deux espèces gazeuses.

Ils sont liés par deux relations : constante d'équilibre et $\sum_i x_i = 1$.

La variance du système est égale à 3.

2. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, on impose la relation supplémentaire $x_{SiHCl_3} = x_{H_2}$, la variance particularisée est alors égale à deux, et **le système possède deux degrés de liberté**. Fixer la température et la pression impose l'équilibre.

3. $\Delta_r H^\circ = 212,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 135,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Dans l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(1273) = 212,6 \times 10^3 - 1273 \times 135,2 = 40,49 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C'est à dire pour la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \exp(-40490/(8,31 \times 1273)) \Rightarrow K^\circ(1273) = 2,17 \times 10^{-2}$$

5. On commence par dresser un tableau d'avancement (avec $\alpha = \xi/n_0$) :

SiHCl _{3(g)}	+	H _{2(g)}	=	Si _(s)	+	3HCl _(g)		$n_{tot,gaz}$
n_0		βn_0		0		0		$n_0(1 + \beta)$
$n_0 - \xi$		$\beta n_0 - \xi$		ξ		3ξ		$n_0(1 + \beta) + \xi$
$n_0(1 - \alpha)$		$\beta n_0 - \alpha n_0$		αn_0		$3\alpha n_0$		$n_0(1 + \beta + \alpha)$

$$Q_r = \frac{x_{HCl}^3 p_{tot}}{x_{H_2} x_{SiHCl_3} p^\circ} = \frac{n_{HCl}^3 p_{tot}}{n_{H_2} \times n_{SiHCl_3} \times n_{tot,gaz} p^\circ}$$

$$Q_r = \frac{27\alpha^3 p_{tot}}{(\beta - \alpha)(1 - \alpha)(1 + \beta + \alpha) p^\circ}$$

6. L'équilibre est caractérisé par $Q_r = K^\circ(1273) = 2,17 \times 10^{-2}$. Il suffit donc d'étudier l'intersection des courbes avec la valeur de la constante d'équilibre. On trouve respectivement : $\alpha_1 \approx 0,37$ et $\alpha_2 \approx 0,66$.

Partant de la situation d'équilibre 1, une diminution de pression entraîne une baisse du quotient de réaction, Q_r est alors inférieur à $K^\circ(T)$, le retour à l'équilibre nécessite une **réaction dans le sens direct**.

On retrouve qu'une **baisse de pression favorise une réaction dans le sens direct**.

7. Avec un raisonnement identique, on trouve $\alpha_1 \approx 0,25$ et $\alpha_2 \approx 0,37$.

Partant de la situation d'équilibre 1, une augmentation de β entraîne une baisse du quotient de réaction, Q_r est alors inférieur à $K^\circ(T)$, le retour à l'équilibre nécessite une **réaction dans le sens direct**.

On retrouve qu'une **augmentation de β favorise une réaction dans le sens direct**.

8. **Critère thermodynamique** : $\Delta_r H^\circ > 0$, une augmentation de température favorise cette réaction endothermique.

Critère cinétique : l'équilibre est atteint plus rapidement pour une température élevée.