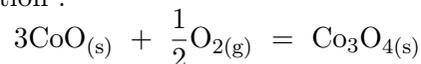


TD03 : équilibres chimiques

Grandeurs standard de réaction Constantes d'équilibre et quotients de réaction

Equ012. Oxydes de cobalt (*)

On s'intéresse à la réaction :



Données :

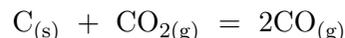
	O _{2(g)}	CoO _(s)	Co ₃ O _{4(s)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	-273,9	-891,0
S_m° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	205,2	53,0	102,5

- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham et calculer, sous cette hypothèse, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ pour cette réaction. Commenter le signe de $\Delta_r S^\circ$.
- Exprimer K° en fonction de la pression partielle en O₂ à l'équilibre.
- Calculer la pression en O₂ à l'équilibre, à $T_1 = 1150$ K. Commentaire.

Réponses : 1 : $\Delta_r H^\circ = -69,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -159,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Delta_r G^\circ(T) = (-69,3 + 0,159 \times T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2 : $K^\circ = \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}\right)^{1/2}$; 3 : $P_{\text{O}_2}^{eq} = 2,1 \times 10^{10} \text{ bar}$

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

On considère la réaction :



Exprimer le quotient de réaction, en fonction :

- des pressions partielles et de la pression standard ;
- des fractions molaires, de la pression totale et de la pression standard ;
- des nombres de moles, de la pression totale et de la pression standard.

Réponses : $Q_r = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \times p^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}^2 p_{\text{tot}}}{x_{\text{CO}_2} p^\circ} = \frac{n_{\text{CO}}^2 p_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}} \times n_{\text{CO}_2} p^\circ}$

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

Le carbonate de lithium Li₂CO₃ est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de l'ordre de 0,20 mol · L⁻¹ à 20°C et de 0,10 mol · L⁻¹ à 100°C.

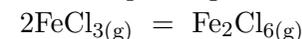
- Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau.

- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.
- En déduire le signe d'une grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction, grandeur dont on précisera le nom.
- Déterminer la valeur de cette grandeur thermodynamique.

Réponses : 1 : $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)} = 2\text{Li}_{(aq)}^+ + \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$; 2 : exothermique; 4 : $\Delta_r H^\circ \approx -24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Equ004. Dimérisation (**)

Le chlorure de fer(III) se dimérise en phase gazeuse selon l'équation :



Sous une pression de 1 bar, α , le taux de réaction (proportion de chlorure de fer(III) ayant réagi) est de 0,570 à $T_1 = 720$ K et 0,433 à $T_2 = 790$ K.

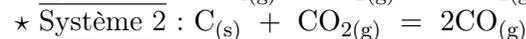
- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α .
- Calculer la constante d'équilibre à T_1 et T_2 .
- En déduire l'enthalpie standard de la réaction en la supposant indépendante de la température entre T_1 et T_2 .

Réponses : 1 : $K^\circ = \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2}$; 2 : $K_1 = K(T_1) = 1,10$, $K_2 = K(T_2) = 0,528$;
 3 : $\Delta_r H^\circ = -49,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Degrés de liberté, variance

Equ005. Variance d'un système (**)

On considère les équilibres suivants :

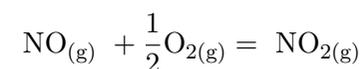


- Déterminer la variance des systèmes sièges des équilibres proposés.
- Déterminer le nombre de degrés de liberté si on introduit :
 - les réactifs seuls en proportions quelconques ;
 - les réactifs seuls en proportions stœchiométriques.

Réponses : 1 : système 1 : $v = 4$; système 2 : $v = 2$; système 3 : $v = 1$

Equ014. Oxydes d'azote (**)

Soit la réaction :



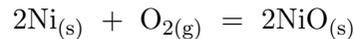
On considère un système fermé contenant ces trois gaz à l'équilibre dans des proportions quelconques, sous une pression totale de 1 bar. Le système, à l'équilibre à 700 K, a la composition suivante : 0,70 mol de NO₂, 0,30 mol de NO et 0,15 mol de O₂.

- Calculer la constante K° de cet équilibre.
- Préciser les modifications apportées au système par les perturbations suivantes :
 - introduction isobare et isotherme de NO₂,
 - introduction isobare et isotherme d'argon,
 - introduction isobare et isotherme de NO.

Réponses : 1 : $K^\circ = 6,5$; 2(a) : sens indirect; 2(b) : sens indirect; 2(c) : sens direct

Equ015. Pyroméallurgie du nickel (**)

La réaction de corrosion (ou d'oxydation) du nickel est donnée par l'équation suivante :



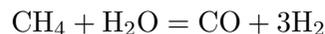
- Exprimer $\Delta_r G$ en fonction de p_{O_2} la pression partielle en dioxygène dans le mélange et de $p_{\text{O}_2}^{eq}$ la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.
- À 300 K, $p_{\text{O}_2}^{eq} = 4 \times 10^{-76}$ bar. Quelle est l'évolution attendue pour un barreau de nickel exposé à l'air ambiant ?
- Ce phénomène n'est pas observé : proposer une explication.

Réponses : 1 : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{eq}}{p_{\text{O}_2}} \right)$; 2 : évolution du système dans le sens direct jusqu'à oxydation totale du nickel solide; 3 : blocage cinétique

Déplacements d'équilibre et optimisation d'une synthèse

Equ016. Gaz à l'eau (**)

On considère la réaction de conversion du méthane, dite réaction du « gaz à l'eau » :



Cette réaction est envisagée à une température supérieure à 400 K où toutes les espèces sont gazeuses. La pression totale du système sera prise égale à 1 bar (sauf dans certaines questions où les conditions seront précisées).

Dans l'hypothèse d'Ellingham :

$$\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 214,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- On mélange à 800 K sous 1 bar :

CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
0,20 mol	0,10 mol	0,10 mol	0,60 mol

Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

- Déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 1200 K.
- Déterminer l'état final du système pour $T = 1200$ K et les quantités de matière initiales du tableau.
On pourra résoudre l'équation portant sur l'avancement à l'équilibre de manière numérique ou graphique.
- On augmente la pression, les autres variables intensives étant fixées; en étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens de déplacement de l'équilibre.
- On ajoute un gaz inerte au mélange obtenu en 3. les variables intensives étant fixées. Prévoir le comportement du système. Les proportions à l'équilibre interviennent-elles ?
- On ajoute maintenant du méthane, la température T , la pression P et les autres quantités de matière étant fixées. En étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens d'évolution du système.

Réponses : 1 : sens indirect; 2 : $K^\circ(1200) = 173$; 3 : $x_{eq} \approx 0,095$ mol, $n_{\text{CH}_4}^{eq} = 0,105$ mol, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0$ mmol, $n_{\text{CO}} = 0,195$ mol et $n_{\text{H}_2} = 0,885$ mol; 4 : sens indirect; 5 : sens direct; 6 : sens direct

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

L'oxyde de calcium CaO_(s) est obtenu par calcination du carbonate de calcium CaCO₃ solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux de dioxyde de carbone.

	CaO _(s)	CaCO _{3(s)}	CO _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ · mol ⁻¹)	-600	-1100	-350
S_m° (en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	105	225	270

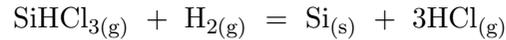
- Écrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium.
- Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
- Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000 K.
Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

4. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1000 K ?

Réponses : 1 : $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$; 2 : $v = 1$;
3 : $\Delta_r H^\circ = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Equ018. Réduction du trichlorosilane par le dihydrogène (**).

À 1000°C, le trichlorosilane $\text{SiHCl}_3(g)$ est réduit par le dihydrogène selon la réaction :



Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

Données à 298 K :

	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_2(g)$	$\text{SiHCl}_3(g)$	$\text{Si}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-92,0	0	-488,6	0
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	186,6	130,5	312,9	18,8

- Déterminer la variance du système.
- On suppose, pour cette question, que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques ; quel est alors le nombre de degrés de liberté du système ?
- Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$.
- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 1000°C, soit $T = 1273 \text{ K}$ dans l'approximation d'Ellingham.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

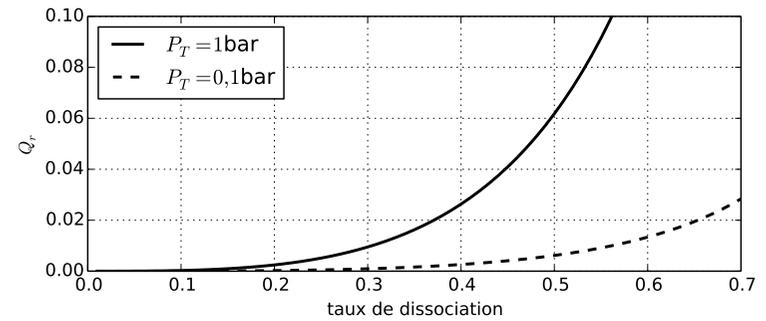
- Pour toute la suite, on suppose que seuls les réactifs sont présents à l'état initial.

On note n_0 le nombre de moles initial de trichlorosilane, α le coefficient de dissociation du trichlorosilane (proportion de trichlorosilane ayant réagi), et $\beta \times n_0$, le nombre de moles initial de dihydrogène avec $\beta \geq 1$.

Exprimer le quotient de réaction en fonction de α , β , de la pression totale p_T et de la pression standard p° .

- Influence de la pression :

Sur la figure ci-dessous, on a représenté, pour $\beta = 10$, $T = 1273 \text{ K}$, et pour une pression totale successivement égale à $p_{T,1} = 1 \text{ bar}$ puis $p_{T,2} = 0,1 \text{ bar}$, le quotient de réaction en fonction du taux de dissociation.

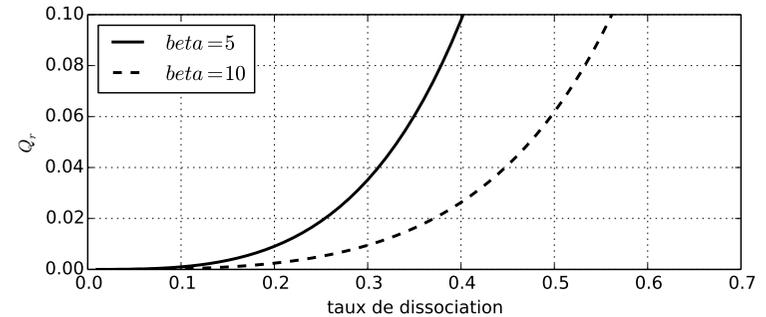


→ À l'aide des courbes, déterminer les taux de dissociation à l'équilibre, notés α_1 et α_2 , pour ces deux valeurs de la pression totale.

→ Montrer que l'influence de la pression sur l'équilibre peut se retrouver à l'aide d'un raisonnement à préciser.

- Influence du coefficient β :

Sur la figure ci-dessous, on a représenté, pour $\beta_1 = 5$ et $\beta_2 = 10$, à la température $T = 1273 \text{ K}$, et pour une pression totale égale à 1 bar, le quotient de réaction en fonction du taux de dissociation.



→ À l'aide des courbes, déterminer les taux de dissociation à l'équilibre, notés α_1 et α_2 , pour ces deux valeurs du coefficient β

→ Montrer que l'influence du coefficient β sur l'équilibre peut se retrouver à l'aide d'un raisonnement à préciser.

- Donner deux raisons qui font que la réaction est effectuée à une température relativement élevée par rapport à la température ambiante.

Réponses : 1 : la variance du système est égale à 3 ; 2 : le système possède deux degrés de liberté ;
3 : $\Delta_r H^\circ = 212,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = 135,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 4 : $\Delta_r G^\circ(1273) = 40,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $K^\circ(1273) = 2,17 \times 10^{-2}$; 5 : $Q_r = \frac{27\alpha^3}{(\beta - \alpha)(1 - \alpha)(1 + \beta + \alpha)} \frac{p_{tot}}{p^\circ}$; 6 : $\alpha_1 \approx 0,37$, $\alpha_2 \approx 0,66$;
7 : $\alpha_1 \approx 0,25$, $\alpha_2 \approx 0,37$.