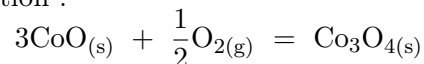


## TD03 : équilibres chimiques

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

#### Equ012. Oxydes de cobalt (\*)

On s'intéresse à la réaction :



Données :

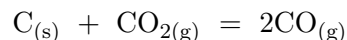
	O <sub>2(g)</sub>	CoO <sub>(s)</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	0	-273,9	-891,0
$S_m^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	205,2	53,0	102,5

- 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  $K^\circ$  en fonction de la pression partielle en O<sub>2</sub> à l'équilibre.
- Calculer la pression en O<sub>2</sub> 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 :  $P_{\text{O}_2}^{\text{eq}} = 2,1 \times 10^{10} \text{ bar}$

#### 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 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de l'ordre de 0,20 mol · L<sup>-1</sup> à 20°C et de 0,10 mol · L<sup>-1</sup> à 100°C.

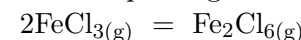
- Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau.

- 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,  $\alpha$ , 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.

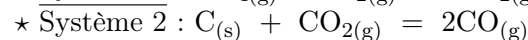
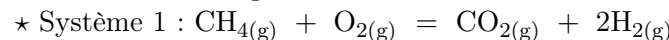
- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de  $\alpha$ .
- Calculer la constante d'équilibre à  $T_1$  et  $T_2$ .
- En déduire l'enthalpie standard de la réaction en la supposant indépendante de la température entre  $T_1$  et  $T_2$ .

**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 :

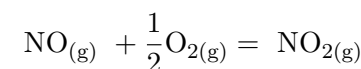


- Déterminer la variance des systèmes sièges des équilibres proposés.
- Déterminer le nombre de degrés de liberté si on introduit :
  - les réactifs seuls en proportions quelconques ;
  - les réactifs seuls en proportions stœchiométriques.

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

#### Equ014. Oxydes d'azote (\*\*)

Soit la réaction :



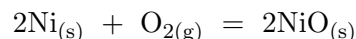
On considère un système fermé contenant ces trois gaz à l'équilibre dans des proportions quelconques, sous une pression totale de 1 bar. Le système, à l'équilibre à 700 K, a la composition suivante : 0,70 mol de NO<sub>2</sub>, 0,30 mol de NO et 0,15 mol de O<sub>2</sub>.

- Calculer la constante  $K^\circ$  de cet équilibre.
- Préciser les modifications apportées au système par les perturbations suivantes :
  - introduction isobare et isotherme de NO<sub>2</sub>,
  - 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. Pyrométallurgie du nickel (\*\*)

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



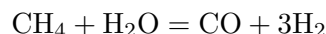
- Exprimer  $\Delta_r G$  en fonction de  $p_{\text{O}_2}$  la pression partielle en dioxygène dans le mélange et de  $p_{\text{O}_2}^{eq}$  la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.
- À 300 K,  $p_{\text{O}_2}^{eq} = 4 \times 10^{-76}$  bar. Quelle est l'évolution attendue pour un barreau de 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 <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>
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<sub>(s)</sub> est obtenu par calcination du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux de dioxyde de carbone.

	CaO <sub>(s)</sub>	CaCO <sub>3(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ · mol <sup>-1</sup> )	-600	-1100	-350
$S_m^\circ$ (en J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	105	225	270

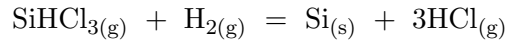
- Écrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium.
- Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
- Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques, 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 :  $\nu = 1$ ;  
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 :

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

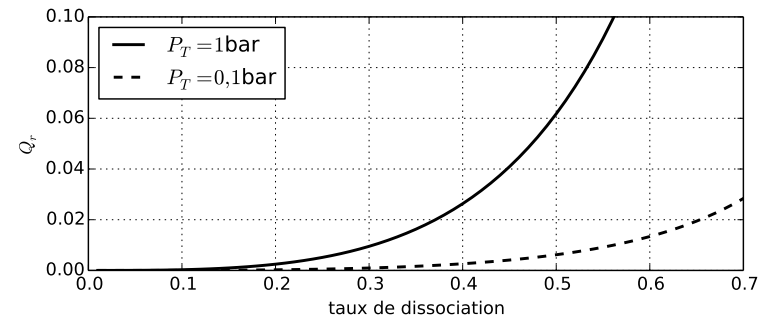
- Pour toute la suite, on suppose que seuls les réactifs sont présents à l'état initial.

On note  $n_0$  le nombre de moles initial de trichlorosilane,  $\alpha$  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  $\alpha$ ,  $\beta$ , de la pression totale  $p_T$  et de la pression standard  $p^\circ$ .

- 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.

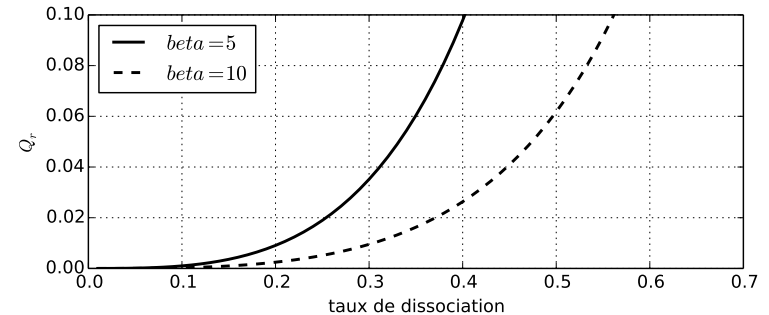


→ À l'aide des courbes, déterminer les taux de dissociation à l'équilibre, notés  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , pour ces deux valeurs de la pression totale.

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

- Influence du coefficient  $\beta$  :

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  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , pour ces deux valeurs du coefficient  $\beta$

→ Montrer que l'influence du coefficient  $\beta$  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 :  $\alpha_1 \approx 0,25$ ,  $\alpha_2 \approx 0,37$  .