

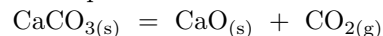
TD03 : équilibres chimiques

Grandeurs standard de réaction

Constantes d'équilibre et quotients de réaction

Equ001. Du calcaire à la chaux vive (*)

On considère la réaction de décomposition du carbonate de calcium :



- Déterminer, à 298 K, pour cette réaction : $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, et $\Delta_r G^\circ$.
- En supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température, déterminer $\Delta_r G^\circ(T)$.
- On appelle *température d'inversion*, la température T_i pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. Déterminer la température d'inversion de cette réaction.

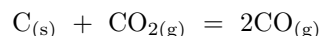
Données à 298 K :

	CO _{2(g)}	CaO _(s)	CaCO _{3(s)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-394	-634	-1207
S_m° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	214	40	90

Réponses : 2 : $\Delta_r G^\circ(T) = (179 - 0,164 \times T)$ kJ · mol⁻¹ ; 3 : $T_i = \frac{179}{0,164} = 1,09 \times 10^3$ K

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

On considère la réaction :



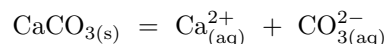
Exprimer le quotient de réaction, en fonction

- 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.

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

Equ003. Solubilité de la calcite(*)

On considère la réaction :



- À partir des données, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de solubilisation de la calcite à 298 K.
- En déduire le produit de solubilité et la solubilité de la calcite dans l'eau.

	CaCO _{3(s)}	Ca _(aq) ²⁺	CO _{3(aq)} ²⁻
$\Delta_f G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1128,8	-553,5	-527,9

Réponses : 1 : $\Delta_r G^\circ = 47,4$ kJ · mol⁻¹ ; 2 : $K^\circ = 4,91 \times 10^{-9}$; $s = 7,0 \times 10^{-5}$ mol · L⁻¹

Equ033. Dissociation du tétraoxyde de diazote (***)

La réaction étudiée est : $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ sous une pression de 1 bar. Initialement le système ne contient que $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$. On mesure la densité d du système par rapport à l'air à l'équilibre pour différentes températures :

T (K)	318	333	353	373	393
d	2,34	2,08	1,80	1,68	1,62

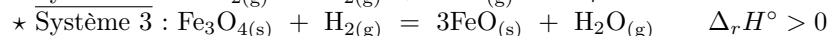
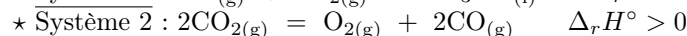
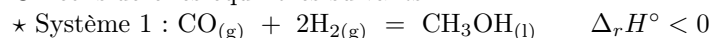
- Déterminer la relation entre d et le taux de dissociation α de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$. On donne $M_N = 14$ g · mol⁻¹ et $M_O = 16$ g · mol⁻¹.
- Calculer la constante K° de l'équilibre pour chaque température.
- En déduire $\Delta_r H^\circ$ de la réaction.

Réponses : 1 : $d = \frac{3,19}{1+\alpha}$; 2 : $K^\circ = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p_{\text{tot}}}{p^\circ}$; 3 : $\Delta_r H^\circ = 63$ kJ · mol⁻¹

Degrés de liberté, variance

Equ027. Variance d'un système (**)

On considère les équilibres suivants :



- Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.
- Déterminer l'effet, sur ces équilibres :
 - d'une élévation isobare de la température,
 - d'une augmentation isotherme de pression.
- Déterminer le nombre de degrés de liberté si on introduit :
 - les réactifs seuls en proportions quelconques ;
 - les réactifs seuls en proportions stœchiométriques.

Equ007. Formation du méthanol (**)

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation : $\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ avec $\Delta_r H^\circ = -59$ kJ · mol⁻¹.

D'un point de vue thermodynamique pour optimiser cette synthèse, doit-on :

- Se placer à haute ou basse température ?
- Se placer à haute ou basse pression ?
- Introduire du diazote à température et pression constantes ?

Réponses : 1 : température basse ; 2 : augmentation de pression ; 3 : l'apport de diazote est défavorable à la synthèse

Pour aller plus loin

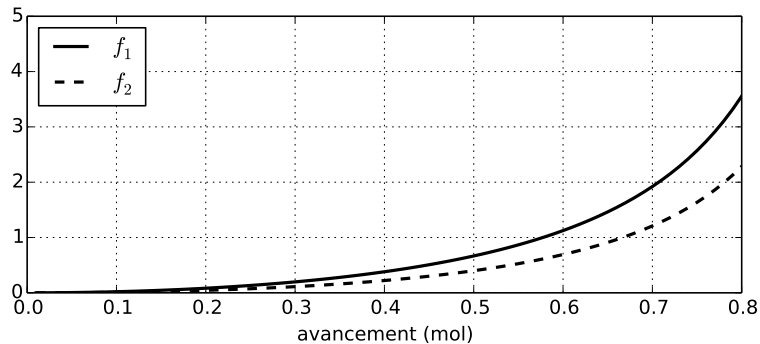
Equ009. Décomposition thermique de PCl_5 (**)

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction suivante :



Tous les composés sont ici gazeux et supposés parfaits. On notera K° la constante de cet équilibre, qui vaut 1,85 à la température de 525 K. On notera p° la pression standard.

- Cas n°1 : on met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525$ K maintenue constante, 1 mole de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $P_{tot} = 2$ bar. Déterminer l'équation donnant l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre sous la forme $K^\circ = f_1(\xi)$.
- Cas n°2 : on met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, 1 mole de PCl_5 et 1 mole d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $P_{tot} = 2,0$ bar. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction à l'équilibre sous la forme $K^\circ = f_2(\xi)$.
- Le graphe ci-dessous donne l'allure des fonctions f_1 et f_2 en fonction de l'avancement pour $p_{tot} = 2$ bar.



En déduire ξ_1^{eq} et ξ_2^{eq} , l'avancement à l'équilibre pour chacune des expériences.

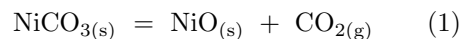
- Retrouver par le raisonnement que la dissociation de PCl_5 est favorisée par l'introduction d'un composé inerte.

Réponses : 1 : $f_1(\xi) = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \frac{p_{tot}}{p^\circ}$; 2 : $f_2(\xi) = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)} \frac{p_{tot}}{p^\circ}$; 3 : $\xi_1^{eq} = 0,69$ mol, $\xi_2^{eq} = 0,77$ mol

Equ038. Nickel de Sabatier (Oral Centrale PC, **)

Le nickel de Sabatier est obtenu en deux étapes à partir du carbonate de nickel :

— dissociation de $\text{NiCO}_3(s)$ selon l'équilibre hétérogène :



— réduction de l'oxyde de nickel :



Première partie : dissociation du carbonate de nickel

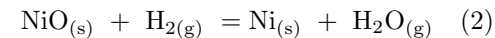
- Déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé à partir de carbonate de nickel uniquement. Commenter.
- Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 2,0$ L, maintenu à 298 K, on introduit 0,010 mol de $\text{NiCO}_3(s)$. Calculer, à l'équilibre, la pression à l'intérieur du récipient, ainsi que la quantité de matière de chacun des deux solides.
- La température du récipient étant maintenue à 298 K, quel volume faudrait-il donner au récipient pour que tout le carbonate de nickel $\text{NiCO}_3(s)$ disparaisse ?
- On souhaite optimiser le rendement de la réaction :
 - quelle est l'influence d'une augmentation de la température à pression constante ?
 - quelle est l'influence d'une augmentation de la pression à température constante ?

Données à 298 K : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

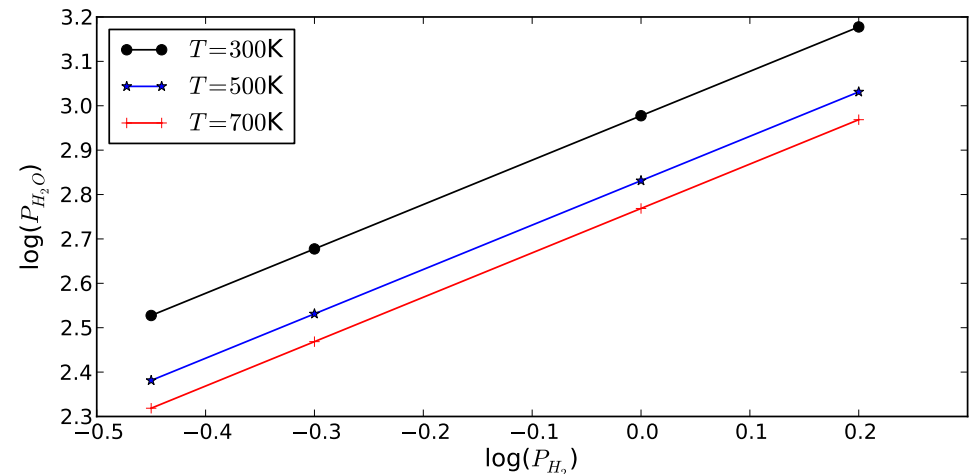
composés	$\text{NiO}(s)$	$\text{NiCO}_3(s)$	$\text{CO}_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-240	-680	-393
S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	38	118	214

Seconde partie : réduction de l'oxyde de nickel

On s'intéresse, dans cette question, uniquement à la seconde étape :



La courbe ci-après représente, à l'équilibre, $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}) = f(\log(P_{\text{H}_2}))$ à différentes températures.



Les équations des droites obtenues sont respectivement :

- à $T = 300$ K, $y = x + 2,9775$;
- à $T = 500$ K, $y = x + 2,8312$;
- à $T = 700$ K, $y = x + 2,7686$.

1. Justifier l'allure des courbes obtenues et montrer que l'on peut déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre (2).
2. Pour optimiser la production du nickel de Sabatier, un ingénieur chimiste décide d'installer un échangeur de chaleur pour refroidir le réacteur fonctionnant à pression élevée.

Ce choix permet-il d'améliorer le rendement de la réaction ?

Réponses :

Première partie. 1 : $v = 1$; 2 : $p_{CO_2} = 5,76 \times 10^{-2}$ bar, $n_{NiO}^{eq} = n_{CO_2}^{eq} = 4,7 \times 10^{-3}$ mol ; $n_{NiCO_3}^{eq} = 5,3 \times 10^{-3}$ mol ; 3 : $V_{lim} = 4,3$ L ; 4(a) : rupture d'équilibre avec disparition du carbonate de nickel ; 4(b) : rupture d'équilibre avec disparition d'au moins un des deux produits.

Seconde partie. 1 : $\Delta_r H^\circ = 2,1$ kJ · mol⁻¹

Equ035. Transformation de l'uranite en tétrafluorure d'uranium (**)

On étudie l'équilibre hétérogène à $T = 1000$ K :



À cette température, la constante de l'équilibre vaut $K^\circ = 900$. On donne à $T = 1000$ K :

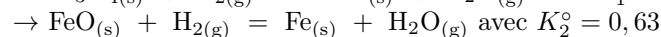
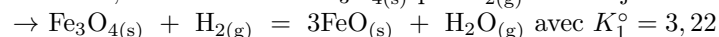
	$UO_{2(s)}$	$HF_{(g)}$	$UF_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1085	-271	-1921	-242

1. Calculer la variance du système.
2. Dans un système fermé à température constante, quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre ?
Dans un système fermé à pression constante, quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre ?
3. On mélange, à $T = 1000$ K, sous une pression constante $p = 1$ bar, une mole de fluorure d'hydrogène $HF_{(g)}$ et une mole de dioxyde d'uranium $UO_{2(s)}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
4. Quelle est la composition du système à l'équilibre dans les mêmes conditions lorsque l'on mélange une mole de $HF_{(g)}$ et 0,10 mole de $UO_{2(s)}$.
5. Déterminer comment évolue le système à T et p constants lorsque l'on ajoute une mole de constituant inerte gazeux au mélange de la question 3.

Réponses : 1 : $v = 2$; 2 : augmentation de pression : réaction dans le sens direct ; augmentation de température : réaction dans le sens indirect ; 3 : $\xi_{eq} = 0,23$ mol ; 4 : $\xi_f = \xi_{max} = 0,10$ mol ; 5 : réaction dans le sens indirect.

Equ011. Équilibres successifs (***)

À 800°C, la réduction de $Fe_3O_{4(s)}$ par $H_{2(g)}$ met en jeu deux réactions :



1. Ces deux équilibres peuvent-ils être simultanés ?
2. Dans un réacteur de volume $V = 40$ L maintenu à la température $T = 800^\circ\text{C}$, on introduit $n_0 = 4,0$ moles de $Fe_3O_{4(s)}$ et n moles de $H_{2(g)}$.

Étudier et tracer $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = f(n)$.

Réponses : 1 - non ; 2 - $n \in]0; 5,24]$, $f(n) = 0,31$; $n \in [5,24; 10,4]$, $f(n) = \frac{n-4}{4}$; $n \in]10,4; 41,4]$, $f(n) = 1,61$; $n > 41,4$, $f(n) = \frac{n-16}{16}$ avec n en mol