

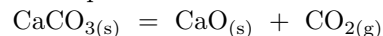
## TD03 : équilibres chimiques

### 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.

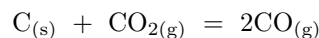
Données à 298 K :

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

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

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

On considère la réaction :



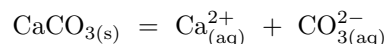
Exprimer le quotient de réaction, en fonction

- 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.

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

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

#### 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

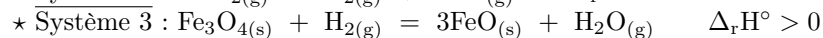
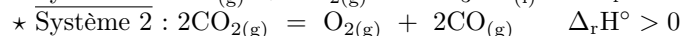
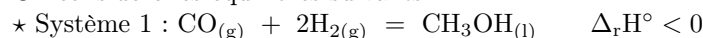
- Déterminer la relation entre  $d$  et le taux de dissociation  $\alpha$  de  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ .  
On donne  $M_N = 14$  g · mol<sup>-1</sup> et  $M_O = 16$  g · mol<sup>-1</sup>.
- Calculer la constante  $K^\circ$  de l'équilibre pour chaque température.
- En déduire  $\Delta_r H^\circ$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

### 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<sup>-1</sup>.

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

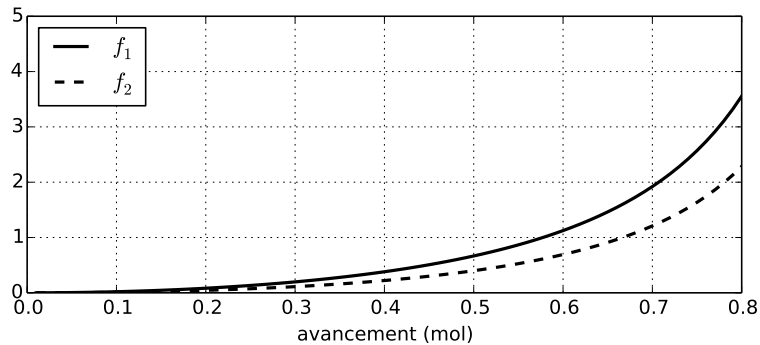
### Equ009. Décomposition thermique de $\text{PCl}_5$ (\*\*)

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction suivante :



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

- Cas n°1 : on met dans une enceinte, initialement vide, à  $T = 525$  K maintenue constante, 1 mole de  $\text{PCl}_5$  sous la pression totale maintenue constante  $P_{tot} = 2$  bar. Déterminer l'équation donnant l'avancement  $\xi$  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  $\text{PCl}_5$  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  $\xi_1^{eq}$  et  $\xi_2^{eq}$ , l'avancement à l'équilibre pour chacune des expériences.

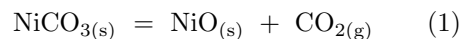
- Retrouver par le raisonnement que la dissociation de  $\text{PCl}_5$  est favorisée par l'introduction d'un composé inerte.

**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

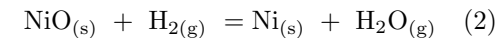
- Déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé à partir de carbonate de nickel uniquement. Commenter.
- Dans un récipient initialement vide, de volume  $V = 2,0$  L, maintenu à 298 K, on introduit 0,010 mol de  $\text{NiCO}_3(s)$ . Calculer, à l'équilibre, la pression à l'intérieur 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 :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

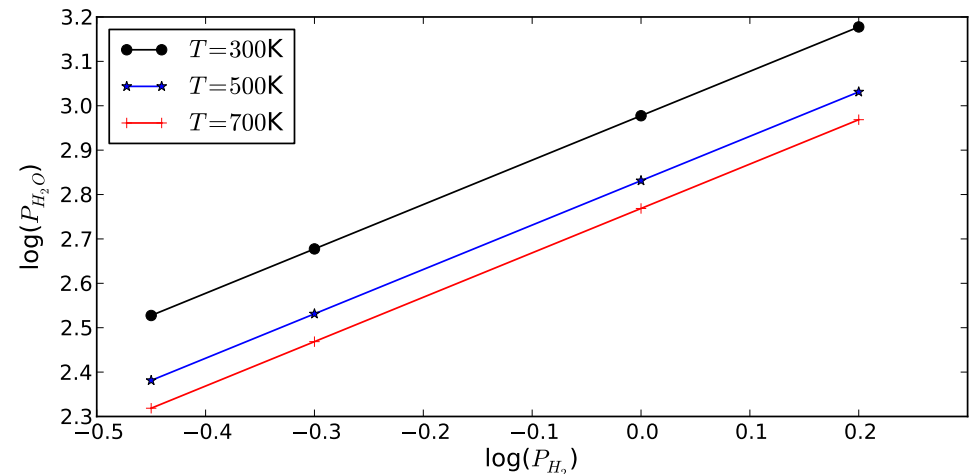
composés	$\text{NiO}(s)$	$\text{NiCO}_3(s)$	$\text{CO}_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-240	-680	-393
$S_m^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	38	118	214

**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  $T = 300 \text{ K}$ ,  $y = x + 2,9775$ ;
- à  $T = 500 \text{ K}$ ,  $y = x + 2,8312$ ;
- à  $T = 700 \text{ K}$ ,  $y = x + 2,7686$ .

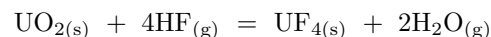
1. Justifier l'allure des courbes obtenues et montrer que l'on peut déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre (2).
2. Pour optimiser la production du nickel de Sabatier, un ingénieur chimiste décide d'installer un échangeur de chaleur pour refroidir le réacteur fonctionnant à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

**Réponses :**

Première partie. 1 :  $v = 1$  ; 2 :  $p_{CO_2} = 5,76 \times 10^{-2} \text{ bar}$ ,  $n_{NiO}^{eq} = n_{CO_2}^{eq} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ;  
 $n_{NiCO_3}^{eq} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ; 3 :  $V_{lim} = 4,3 \text{ L}$  ; 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 :  $\Delta_r H^\circ = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

On étudie l'équilibre hétérogène à  $T = 1000 \text{ K}$  :



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

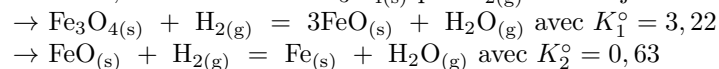
	$UO_{2(s)}$	$HF_{(g)}$	$UF_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1085	-271	-1921	-242

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  $T = 1000 \text{ K}$ , sous une pression constante  $p = 1 \text{ bar}$ , 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 :  $\xi_{eq} = 0,23 \text{ mol}$  ; 4 :  $\xi_f = \xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$  ; 5 : réaction dans le sens indirect.

### Equ011. Équilibres successifs (\*\*\*)

À  $800^\circ\text{C}$ , 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  $V = 40 \text{ L}$  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