

# TD n°10 Optimisation d'un équilibre chimique

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

## Résumé

- ★ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

## 1. Potentiel chimique

### 1.1 Solubilité du diiode

On considère d'une part le diiode solide à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne  $\mu^0(I_2(s)) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (convention arbitraire). On considère d'autre part le diiode aqueux à 25° sous 1 bar pour lequel on donne  $\mu^0(I_2(aq)) = 16,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Déterminer la solubilité du diiode à 25°C.

### 1.2 Carbone graphite et diamant

1. Calculer le volume molaire  $V_m$  des carbones graphite et diamant.
2. Déterminer la différence des enthalpies molaires standard  $H_m^0$  des carbones graphite et diamant.
3. (a) Déterminer la différences des potentiels chimiques standard  $G_m^0$  des carbones graphite et diamant.  
(b) En déduire la forme la plus stable du carbone à  $T = 298 \text{ K}$  et sous  $P^0 = 1 \text{ bar}$ . Dans la nature, on trouve aussi bien du graphite que du diamant. Pourquoi ?  
(c) On fait souvent l'approximation suivante pour un corps pur en phase condensée :  $\mu(P, T) \approx \mu^0(T)$ . On peut montrer qu'on a en fait  $\mu(P, T) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0)$  (en supposant le volume molaire  $V_m$  indépendant de  $P$ ). Estimer la pression  $P$  à laquelle les deux formes cristallines sont en équilibre à  $T = 298 \text{ K}$ .

Données : Masse molaire du carbone  $M = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ .

|                                                                                            | C (diamant) | C (graphite) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|
| $\Delta_r H^\circ$ de la réaction $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | -395,3      | -393,4       |
| $S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )                                        | 2,439       | 5,694        |
| masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )                                               | 3513        | 2270         |

À 298 K,

## 2. Déplacement ou rupture d'équilibre ?★

1. (a) Peut-on déplacer les équilibres suivants sans qu'il y ait rupture d'équilibre (les proportions initiales des constituants étant quelconques et aucune des phases condensées en présence étant miscibles) ?

- $2\text{CuBr}(s) = \text{CuBr}_2(s) + \text{Cu}(s)$
- $2\text{HgO}(s) = 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
- $2\text{NO}_2(g) = \text{N}_2\text{O}_4(g)$

(b) En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur ces équilibres.

2. Les équilibres suivants sont réalisés en introduisant uniquement les réactifs en proportions stoechiométriques :

- $\text{C}_2\text{H}_6(g) = \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \Delta_r H^0 > 0$
- $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{SO}_3(g) \Delta_r H^0 < 0$
- $\text{GeO}_2(s) + \text{CO}(g) = \text{GeO}(s) + \text{CO}_2(g) \Delta_r H^0 > 0$
- $4\text{NH}_3(g) + \text{O}_2(g) = 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g) \Delta_r H^0 < 0$

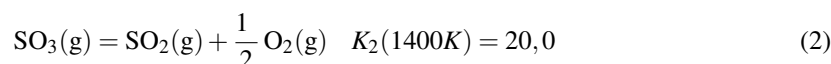
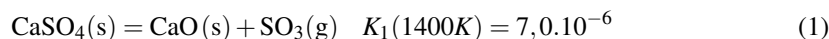
(a) Calculer la variance de chaque système en équilibre.

(b) Déterminer l'effet sur ces équilibres :

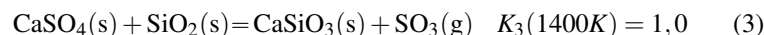
- d'une élévation de température à pression et composition constantes ;
- d'une augmentation de pression à température et composition constantes ;
- de l'introduction d'un constituant inactif gazeux soit à volume et température constants, soit à pression et température constantes.

### 3. Du gypse au dioxyde de soufre•

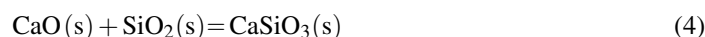
La décomposition thermique du gypse,  $\text{CaSO}_4$ , met en jeu les deux équilibres suivants :



- Déterminer les pressions partielles à l'équilibre,  $\text{CaSO}_4$  étant introduit seul dans un récipient initialement vide et porté à 1400 K.
- En pratique, on ajoute de la silice  $\text{SiO}_2$  au sulfate de calcium ; l'équilibre (1) est alors remplacé par l'équilibre (3) :



- (a) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (4) :



- (b) Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de silice.

### 4. Equilibre en phase gazeuse ★

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :

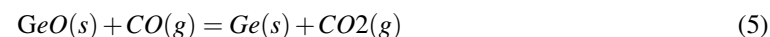


- Déterminer la constante d'équilibre  $K^0$  de cet équilibre à 500K puis à 800 K.
- Calculer le taux d'avancement (défini par  $\tau = \frac{\xi}{n_0}$  de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité  $n_0$  de  $\text{PCl}_5$  à 500K dans un récipient, la pression restant constante et égale à 1,0 bar.
- Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la pression de manière isotherme ?
  - Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la pression est portée à 10,0 bar à 500 K ?
- Comment évolue l'équilibre si l'on augmente la température de manière isobare ?
  - Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre si la température est portée à 800K et la pression à 1 bar ?

### 5. Réduction du germanium

On considère :

- l'équilibre de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone où  $K_1 = 0,8$  à 950 K :



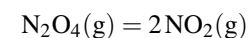
- l'équilibre de dismutation du monoxyde de carbone, pour lequel  $K_2 = 2$  à 950 K :



- Dans une enceinte fermée de  $V = 30$  L, maintenue à 950 K, on introduit 10 mol de  $\text{CO}(\text{g})$  après avoir éliminé l'air présent. Calculer la quantité des divers corps présents et les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- On ajoute alors, à 950 K, 5 mol de  $\text{GeO}(\text{s})$ . La réaction (1) se produit-elle ?
- On fait alors varier le volume de l'enceinte à  $T$  fixée. À partir de quel volume l'équilibre (1) est-il établi ?
- En augmentant encore le volume, dans quel sens se déplace l'équilibre (2) ?
- Calculer la pression totale  $P$  ainsi que le volume  $V$  pour lequel le carbone disparaît.

### 6. Dissociation du tétraoxyde d'azote•

On considère l'équilibre



de constante d'équilibre  $K^0 = 0,674$  à 320 K.

- Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe. On suppose par la suite que l'enthalpie standard de réaction est indépendante de  $T$  dans l'intervalle considéré.
- Déterminer  $K^0$  à 298 K.
- En déduire l'entropie standard de cette réaction à 298K.
- On part d'un système comprenant uniquement  $n_0 = 1$  mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'état initial. Le système évolue de façon isotherme à  $T_0 = 298\text{K}$  et isobare à  $P = P^0 = 1,0$  bar. Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
- Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$ . En déduire la chaleur dégagée par la réaction.

Données :  $\Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 9,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^0(\text{NO}_2(\text{g})) = 33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 7. Résolution de problème : pollution au mercure◇

La valeur limite d'exposition au mercure  $\text{Hg(g)}$  dans l'air des locaux de travail est de  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . On casse un thermomètre contenant  $m = 1 \text{ g}$  de mercure liquide  $\text{Hg(l)}$  dans une pièce fermée de volume  $V = 30 \text{ m}^3$  et de température constante  $T = 300 \text{ K}$ . À l'équilibre, la norme est-elle dépassée ?

On donne les grandeurs suivantes, dont les valeurs ont été arrondies pour pouvoir faire rapidement des calculs à la main :

- Enthalpie de vaporisation standard du mercure à  $650 \text{ K}$  :  $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 6.10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

- | Espèce                                                   | $\text{Hg(l)}$ | $\text{Hg(g)}$ |
|----------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| $S_m^0 (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 75             | 175            |

- masse molaire du mercure :  $2.10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- constante des gaz parfaits :  $R = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .