

**COURS.****III) Déplacement de l'équilibre chimique. Cours basé sur un exemple.**

6) On s'intéresse maintenant à la formation du trioxyde de soufre à partir de dioxyde de soufre et de dioxygène, réaction exothermique en phase gazeuse. Donne accès à toute la chimie du soufre, à commencer par l'acide sulfurique, acide de référence.

Discuter de l'optimisation de l'obtention du trioxyde de soufre.



$$Q = \frac{n^2(\text{SO}_3)}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \left( \frac{P}{n_g \cdot P^\circ} \right)^{2-2-1} = \frac{n^2(\text{SO}_3) \cdot n_g}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \left( \frac{P^\circ}{P} \right)$$

Pour  $t < 0$ , on est à l'équilibre et  $Q = K$ .

On crée une perturbation à  $t = 0$ ,  $K$  devient  $K'$ ,  $Q$  devient  $Q'$ . Le système réactionnel peut alors évoluer selon  $\{Q' < K' \text{ et sens direct}\}$  ou  $\{Q' > K' \text{ et sens indirect}\}$

1) Augmentation de température isobare.

$Q$  ne change pas donc  $Q' = Q = K$ . D'après Van't Hoff,  $K$  décroît donc  $K' < K$ .

Donc  $K' < Q'$  sens 2.

On retrouve la loi de modération : une augmentation de température favorise les réactions endothermiques.

2) Augmentation de pression isotherme.

$K$  ne change pas,  $P$  augmente donc  $Q$  diminue  $Q' < Q = K = K'$  Donc sens 1

On retrouve la loi de modération de Le Chatelier : une augmentation de pression favorise le sens de diminution de moles gazeuses.

3) On introduit du  $\text{SO}_3$  ou He de façon isotherme isobare.

$K$  ne change pas, mais  $Q$  augmente donc  $Q' > Q = K = K'$  Donc sens 2

4) On introduit  $dn$  mol de  $\text{SO}_2$  de façon isotherme isobare.

$K$  ne change pas, mais on ne sait pas si  $Q$  augmente ou diminue... Différentielle logarithmique très pratique.

$$\ln(Q) = \ln(n_g) - 2\ln(n(\text{SO}_2)) + \text{Cte}$$

$$d\ln(Q) = \frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g} - 2 \frac{dn(\text{SO}_2)}{n(\text{SO}_2)} + 0 \quad \text{avec } dn_g = dn(\text{SO}_2) = dn$$

D'où :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g n(\text{SO}_2)} (n(\text{SO}_2) - 2n_g) < 0$$

Donc  $Q$  décroît et on obtient  $Q' < K' = K$  donc sens 1.

5) On introduit  $dn$  mol de  $\text{O}_2$  de façon isotherme isobare.

Même méthode. On obtient :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g n(\text{O}_2)} (n(\text{O}_2) - n_g) < 0$$

Même résultat.

(B) (1) Si on suppose l'équilibre  $Q = K$ .

OR ici,  $K = 1$  et  $Q = 10$  DONC  $Q > K$   
 EQUILIBRE IMPOSSIBLE  
 $\leftarrow \frac{2}{\text{TOTAL}}$

RESTE À TROUVER L'ESPECE EN DEFACIT.

\* si  $n_0 < 1$  mol  $\text{CO}_2$  EN DEFACIT DONC DISPARAIT

ETAT FINAL :  $n_0$  mol de A,  $(1 - n_0)$  mol de B.

\* si  $n_0 > 1$  mol B EN DEFACIT DONC DISPARAIT.

ETAT FINAL :  $(n_0 - 1)$  mol de  $\text{CO}_2$   
 1 mol de A

(2) (a)  $P(\text{CO}_2) = P = 1$  bar.  $\text{CO}_2$  EST LE SEUL GAZ

(b) si IL Y A UN SECOND GAZ,  $P(\text{CO}_2) < P = 1$  bar

$\Rightarrow \alpha(\text{CO}_2) < 1$ , donc si on suppose l'équilibre  $Q = K$   
 n'a pas de solution.

OU A  $Q < 1 = K$   $\xrightarrow{1}$  TOTAL

A DISPARAIT.

(c) MAINTENANT, ON NE CHANGE PAS LA PRESSION PARTIELLE DE  $\text{CO}_2$ ; DONC ON RESTE À  $Q = K$ , IL NE PASSE RIEN...

(C) A L'EQUILIBRE INITIAL, on a  $Q = K$

ce qui s'écrivent ici  $Q = \frac{n^2(\text{SO}_3) n_g}{n^2(\text{SO}_2) n(\text{O}_2)} \left(\frac{P}{P^0}\right) = K$

$n_g$ : nhe de moles gazeuses

ON AJOUTE DE LA MATIERE

\* DE FAÇON ISOTHERME  $K = K(T)$  NE CHANGE PAS  
 ISOBARE  $P$  NE CHANGE PAS

ICI  $n(\text{O}_2)$  varie de  $dE$ ,  $n_g$  varie de  $S dE$

$\ln(Q) = \ln(n_g) - \ln(n(\text{O}_2)) + dE \Rightarrow \frac{dQ}{Q} = \frac{dn_g}{n_g} - \frac{dn(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2)}$

ON REMPLACA, ON OBTIENT :

$\frac{dQ}{Q} = \frac{dE}{n_g \cdot n(\text{O}_2)} [S n(\text{O}_2) - n_g]$

$n(\text{O}_2) < \frac{n_g}{S}$  soit  $n(\text{O}_2) < 0,2$   $dQ < 0$   $Q < K$  sens 1  $\rightarrow$

SINON L'INVERSE.

$$\textcircled{D} \textcircled{a} \forall K \Delta_r G^\circ(T) > 0 \Rightarrow \Delta_r G(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{K < 1}$$

SI ON SUPPOSE UN EQUILIBRE, ON A  $Q = K$ . OR ICI  $Q = 1 > K$

↳ EVOLUTION ULTERIEURE ← 2  
ON NE FORME PAS  $\text{N}_2$

(b) ON A TJS  $K < 1$

MAIS MAINTENANT  $Q = \left(\frac{P(\text{N}_2)}{P^\circ}\right)^2$

POUR PROVOQUER  $\xrightarrow{1}$  IL FAUT  $Q < K$

⇒ ON POMPE POUR FAIRE BAISSER LA PRESSION P.

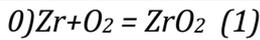
QUAND  $P < P\sqrt{K}$  ON A  $Q < K$

$\xrightarrow{1}$   
TOTALE

⇒ ON RECUPERE  $\text{N}_2$  SOUS FORME GAZEUSE; SEUL GAZ  
DONC PUR

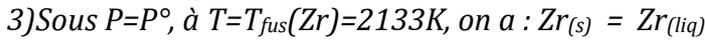
IL N'Y A PLUS QU'À REFRIGERER LE GAZ ∞∞

CELA MARCHE TRÈS BIEN, UN PEU CHER BIEN SÛR.

**F.Obtention du zirconium.**

1) La rupture de pente est attribuable au changement d'état de Zr qui passe de l'état solide à l'état liquide.

2) Un changement d'état sous  $(T, P)$  fixées se fait à enthalpie libre constante, donc sa variation est nulle lors du changement d'état.



On a  $\Delta_r H^\circ = L_{\text{fus}} = \Delta_f H^\circ(\text{Zr}_{(liq)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Zr}_{(s)})$  donc  $\Delta_f H^\circ(\text{Zr}_{(liq)}) = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Comme  $\Delta_r G^\circ(T_{\text{fus}}(\text{Zr})) = 0$ , on sort :  $\Delta_r H^\circ = T_{\text{fus}}(\text{Zr}) \cdot \Delta_r S^\circ$

On obtient :  $\Delta_r S^\circ \approx 9,4 \text{ SI}$  ce qui permet de calculer  $S^\circ(\text{Zr}_{(liq)}) \approx 39 + 9,4 \approx 48,4 \text{ SI}$ .

4) Dans le sens direct, on a augmentation du nombre de moles gazeuses donc du désordre. L'entropie augmente, et on a  $\Delta_r S^\circ(2) > 0$ . Comme la pente de la courbe demandée est  $-\Delta_r S^\circ$ , on obtient une pente négative.

5) On se place pour  $T > 2133\text{K}$ , Zr est liquide.

Pour l'équilibre (1)

$$\Delta_r H^\circ(1) = -1086 - 20 - 0 = -1106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ(1) = 50,6 - 205 - 48,4 = -202,8 \text{ SI}$$

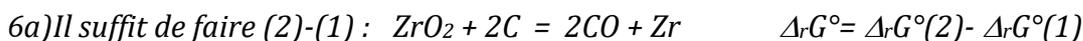
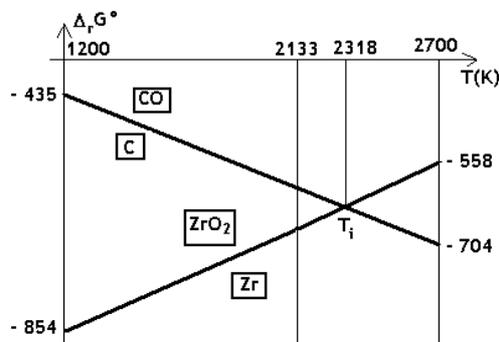
Pour l'équilibre (2)

$$\Delta_r H^\circ(2) = 2(-110) - 0 - 2(0) = -220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ(2) = 2(197,9) - 205 - 2(5,7) = 179,4 \text{ SI}$$

En  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et  $T$  en  $\text{K}$ , les deux équations numériques sont :

$$\Delta_r G^\circ(1) = -1106 + 0,202T \quad \Delta_r G^\circ(2) = -220 - 0,180T$$

On calcule l'intersection à :  $T_i \approx \frac{1106 - 220}{0,202 + 0,180} \approx 2320 \text{ K}$



Le carbone solide vient tout simplement d'une mine de charbon.

6b) Pour  $T < T_i$ , on a  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) > 0$  donc  $K < 1$ .

Pour  $T > T_i$ , on a  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) < 0$  donc  $K > 1$ .

6c) Zr,  $\text{ZrO}_2$  et C ont une activité de 1. CO est le seul gaz à la pression  $P^\circ$ , donc son activité est aussi 1. Donc si tous les corps sont présents  $Q = 1$ .

Pour  $T > T_i$ , on a  $Q = 1 < K$  donc l'évolution ultérieure est dans le sens 1 ou direct, et on récupère du Zr liquide. Cependant l'inégalité précédente ne bouge pas, donc la réaction est totale.

6d) Les liquides s'écoulent, donc le zirconium liquide s'échappe du milieu réactionnel et on le récupère ainsi quasiment pur. Cet aspect est très intéressant.

6e) Un premier défaut est la température élevée à laquelle il faut travailler. Donc Zr va être un métal cher. D'autre part, mais ceci est une caractéristique de la métallurgie, le bilan carbone ne va pas être bon, la cheminée du réacteur va cracher du CO en quantité (et qu'il va falloir d'ailleurs oxyder en  $\text{CO}_2$  à cause de la toxicité élevée de CO, enfin j'espère).

(G) a) EQUILIBRE DE L'EAU  $\Rightarrow [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$   
 (pOH = 14)

SI ON SUPPOSE L'EQUILIBRE, UN PEU DE  $Zn^{2+}$  A ÉTÉ CONSOMMÉ DONC :

$$[Zn^{2+}] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

ON OBTIENT  $Q = \frac{\alpha(Zn^{2+}) \alpha^2(OH^-)}{\alpha(Zn(OH)_2(s))} = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-28}}{1} = 10^{-29} < K_S$

$\Rightarrow$  LE PRÉCIPITÉ DISPARAIT

(B) TANT QUE  $Zn(OH)_2$  N'APPARAÎT PAS  $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   
 DONC A LA LIMITE D'APPARITION :

$$\left. \begin{array}{l} [Zn^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ Q = 1 \end{array} \right\} \alpha(OH^-) = \sqrt{\frac{K_S}{\alpha(Zn^{2+})}} = 10^{-8}$$

$\Rightarrow \alpha(H_3O^+) = 10^{-6} \Rightarrow \boxed{pH = 6}$

Pour  $pH > 6$ , on a PRÉSENCE DE  $Zn(OH)_2$  DONC  $Q = K_S$

$$\hookrightarrow \alpha(Zn^{2+}) \cdot \alpha^2(OH^-) = K_S$$

OR  $\alpha(H_3O^+) \cdot \alpha(OH^-) = K_E \Rightarrow \alpha(OH^-) = \frac{K_E}{\alpha(H_3O^+)}$

$$\hookrightarrow \alpha(Zn^{2+}) = \frac{K_S}{K_E^2} \alpha^2(H_3O^+)$$

Puis OPERATEUR  $p = -\log$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow p[\alpha(Zn^{2+})] &= pZn = pK_S - 2pK_E + 2pH \\ &= 2pH + 17 - 2p = 2pH - 11 \end{aligned}$$

(H)

REACTION DE SOLUBILITÉ



$$\Delta_r H^\circ = -240,3 - 167,1 + 411,2 = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

EFFET THERMIQUE TRÈS LIMITÉ.

$$\Delta_r S^\circ = 58,4 + 56,7 - 72,4 = 42,7 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

JE CHOISIS LA TEMPÉRATURE (NON DONNÉE) À  $T = 298 \text{ K}$ 

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \\ &= 3000 - 298(42,7) \approx -974,6 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow K(298 \text{ K}) = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} \approx e^{3,92} \approx 51 \text{ (ou } 10,7)$$

ON FORME AUTANT DE  $\text{Na}^+$  QUE  $\text{Cl}^-$ À LA LIMITE D'APPARITION DE NaCl  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = s$ 

$$\text{ET } Q = K \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt{K} \approx 3,3 \text{ mol.L}^{-1}$$

CE CALCUL EST DE TRÈS MAUVAISE QUALITÉ.

J'AI CONSIDÉRÉ ACTIVITÉ =  $\frac{\text{CONCENTRATION}}{C_0}$   $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ 

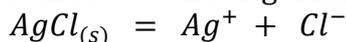
$$\Downarrow$$
 VRAI SI  $\ll 1$ 

NE MARCHE PAS.

CÉPENDANT, CE SEL DE CUISINE RESTE TRÈS SOLUBLE DANS L'EAU.

**Exer I.**

Avant la limite de solubilité, on a forcément  $Q < K_s$ . A la limite de solubilité, on atteint donc  $Q = K_s$  avec une quantité de matière solide AgCl tendant vers 0 mais non nulle.



départ :  $n_0$                       0                       $n_1$                       car il y a déjà des ions chlorure

état final                       $\ll n_0$                        $n_0$                        $n_1 + n_0$

On divise par le volume                      s                      s +  $c_1$  avec  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

En écrivant  $Q = K_s$ , on sort :                       $\frac{s(s+c_1)}{c_0^2} = K_s$

A priori, un polynôme de degré 2 à résoudre. Mais on peut simplifier en supposant  $s \ll c_1$

On sort alors  $s \approx \sqrt{K_s c_0} = 1 \mu\text{mol.L}^{-1} \ll c_1$

Hypothèse de calcul OK.

**Exer I.**

$n$  est le nombre de mol de  $CO_2$  introduites, et  $n_{eq}$  le nombre restant à l'équilibre. Par construction,  $n_{eq} \leq n$ .

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :  $Q_{eq} = \frac{P(CO_2)}{p^o} = n_{eq} \frac{RT}{p^o V}$

a) Pour  $n \frac{RT}{p^o V} < K_1$ , on aura forcément  $Q_{eq} < K_1$  donc évolution dans le sens direct ou 1, mais il n'y a pas de  $CaCO_3$ , donc il ne se passe rien.

b) La réaction démarre dès que l'inégalité précédente s'inverse

donc on a  $n_1 = \frac{p^o V K_1}{RT} \approx 1,025 \text{ mol}$

On a alors formation de  $CaCO_3$  solide.

c) Dès que le CaO initialement présent a été consommé, la réaction s'arrête forcément et on a rupture d'équilibre.

Mettons-nous à la seconde frontière :

	$CaCO_3 (s)$	=	$CaO (s)$	+	$CO_2 (g)$
t=0	0		$n_0 = 1 \text{ mol}$		$n_2$
équilibre limite	$n_0$		0		$n_2 - n_0$

Et on a :  $K_1 = (n_2 - n_0) \frac{RT}{p^o V}$

soit  $n_2 = n_0 + \frac{K_1 p^o V}{RT} = 1 + \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot (900 + 273)} \approx 2,025 \text{ mol}$

d)

Pour  $n < n_1$ , il ne se passe rien, donc la pression est proportionnelle à  $n$  via la loi des GP.

Pour  $n > n_2$ ,  $n_{eq} = n - n_0$ , et on retombe encore sur une loi linéaire. Les deux pentes sont identiques.

Pour  $n$  compris entre  $n_1$  et  $n_2$ , la lecture de  $Q_{eq} = K$  implique une pression constante.

Graphiquement, cela donne :

