

Équilibres chimiques (corrigé)

I. À PARTIR DE DONNÉES THERMODYNAMIQUES

1. On applique la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 126,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (> 0 donc endothermique)

De même : $\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i s^\circ_i = 126,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (> 0 car $\sum \nu_g > 0$)

Donc :

à 298 K, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 88,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 3,04 \cdot 10^{-16}$

à 873 K, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 15,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K^\circ = 0,11$

À $T = 873 \text{ K}$, on sait que $K^\circ > K^\circ$ car la réaction est endothermique. Ceci est conforme à la relation de Van't Hoff.

2. Posons : $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ n (tot gaz)
- | | | | |
|---------------|-----------|-----------|---------------|
| n | 0 | 0 | n |
| $n(1-\alpha)$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ | $n(1+\alpha)$ |

$$K^\circ = \frac{P_{\text{H}_2} * P_{\text{butène}}}{P_{\text{butane}} * P^\circ} = \frac{\alpha^2 * P}{1 - \alpha^2}$$

En résolvant, on trouve $\alpha = 0,48$ soit un rdt = 48,07 %

II. À PARTIR DE LA COMPOSITION À L'ÉQUILIBRE

1. On a :
- | | | | | | |
|---------------------------|-----|---------------------------|-----|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{SO}_3 \text{ gaz}$ | $=$ | $\text{SO}_2 \text{ gaz}$ | $+$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ gaz}$ | n (tot gaz) |
| n | | 0 | | 0 | n |
| $n(1-\alpha)$ | | $n\alpha$ | | $n\alpha/2$ | $n(1+\alpha/2)$ avec $\alpha = 2/3$ |

$$K^\circ = \frac{\sqrt{P_{\text{O}_2}} * P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3} * \sqrt{P^\circ}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}} \sqrt{\frac{P}{P^\circ}} \text{ soit } K^\circ = 1.$$

2. On veut $\alpha = 0,5$ soit avec $K^\circ = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}} \sqrt{\frac{P}{P^\circ}} = 1$, on trouve $P = 5 \text{ bars}$.

On retrouve la loi de modération.

III. CALCUL DE $\Delta G = G_F - G_I$ ET $\Delta S = S_F - S_I$

1. On a :
- | | | | | | |
|---------------|-----|--------------------------|-----|---------------|--|
| SO_2 | $+$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2$ | $=$ | SO_3 | n (tot gaz) |
| $0,1$ | | $0,1$ | | 0 | $0,2$ |
| $0,1 - \xi$ | | $0,1 - \xi/2$ | | ξ | $0,2 - \xi/2$ avec $\xi = 0,05 \text{ mole}$ |

$$\Delta H = \int \Delta_r H \, d\xi = \xi \Delta_r H = -4,71 \text{ kJ}$$

2. Pour ξ quelconque, $P_{\text{SO}_2} = \frac{0,1-\xi}{0,2-\frac{\xi}{2}} P$, $P_{\text{O}_2} = \frac{0,1-\xi}{0,2-\frac{\xi}{2}} P$, $P_{\text{SO}_3} = \frac{\xi}{0,2-\frac{\xi}{2}} P$

donc pour ξ quelconque, $G(\xi) = (0,1 - \xi) * \mu(\text{SO}_2) + (0,1 - \xi/2) * \mu(\text{O}_2) + \xi * \mu(\text{SO}_3)$.

Calculons pour $\xi = 0$, $G(0) = 0,1 \mu(\text{O}_2) + 0,1 \mu(\text{SO}_2)$
 $= 0,1[\mu^\circ(\text{O}_2) + RT \ln P_i(\text{O}_2)] + 0,1 [[\mu^\circ(\text{SO}_2) + RT \ln P_i(\text{SO}_2)]]$.

Alors $G(\xi) - G(0) = \xi * [\mu(\text{SO}_3) - 1/2\mu(\text{O}_2) - \mu(\text{SO}_2)] + 0,1RT * [\ln \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_i(\text{SO}_2)} + \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_i(\text{O}_2)}]$
 $= \xi * \Delta_r G + 0,1RT * \ln \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_i(\text{SO}_2)} \frac{P_{\text{O}_2}}{P_i(\text{O}_2)}$

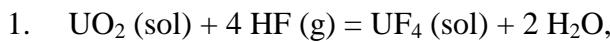
AN : À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ et $\xi = 0,05$ mole donc $\frac{P_{\text{SO}_2}}{P_i(\text{SO}_2)} = \frac{0,1 - \xi}{0,1} = 0,5$

et $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_i(\text{O}_2)} = \frac{0,1 - \xi/2}{0,1} = 0,75$ soit $G(\xi) - G(0) = - 815,1$ Joules

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ donc $\Delta S = 1/T(\Delta H - \Delta G) = - 3,9 \text{ J.K}^{-1} < 0$.

On constate que l'ordre a augmenté ce qui est logique car $\sum v_g < 0$.

IV. PRÉVISION DES RÉACTIONS



La température est fixée donc K° aussi.

Loi de Guldberg et Waage : $K^\circ = \frac{P(\text{H}_2\text{O})^2 P^{\circ 2}}{P(\text{HF})^4} = \frac{[P^\circ - P(\text{HF})]^2 P^{\circ 2}}{P(\text{HF})^4}$

On peut donc calculer $P(\text{H}_2\text{O})$ puis $P(\text{HF})$ donc la composition du mélange sortant est constante quelle que soit celle du mélange introduit.

Cela se retrouve par la variance.

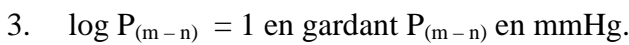
$V = X - Y$ avec $X = 4$ (T, P, $P(\text{H}_2\text{O})$, $P(\text{HF})$) et $Y = 2$ (K° et $P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{HF}) = P$).

$V = 2$ donc on peut fixer T et P et on pourra déterminer les deux pressions partielles.



Or les conditions opératoires sont telles que $Q = \frac{P^\circ * P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} = \frac{0,25}{0,75^2 * 0,2} = 2,22 > K^\circ$

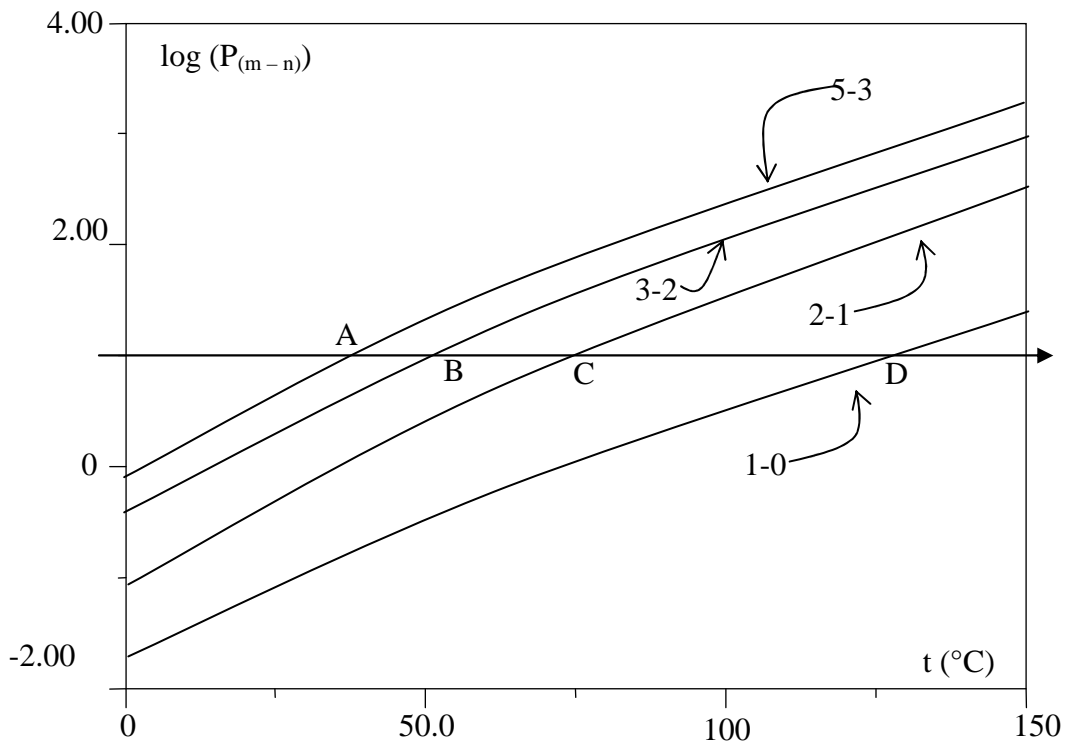
Le fer n'est pas corrodé.



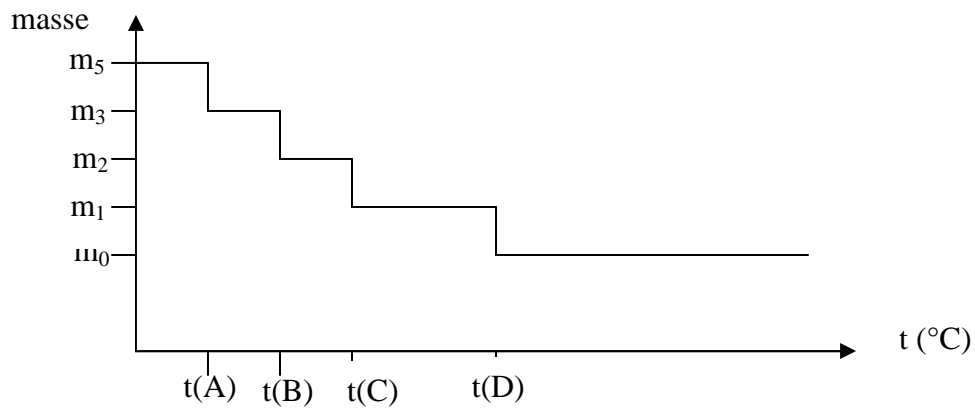
Il suffit de tracer une droite horizontale sur le graphe.

On en déduit que :

$0 < t < t(\text{A})$	pas de réaction ; $m = m_5$	
à $t = t(\text{A})$:	$[\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}] = [\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O}] + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	P_{5-3}
	l'équilibre est zérovariant	
$t(\text{A}) < t < t(\text{B})$	pas de réaction ; $m = m_3$	
à $t = t(\text{B})$:	$[\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O}] = [\text{CuSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	P_{3-2}
	l'équilibre est zérovariant	
$t(\text{B}) < t < t(\text{C})$	pas de réaction ; $m = m_2$	
à $t = t(\text{C})$:	$[\text{CuSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}] = [\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	P_{2-1}
	l'équilibre est zérovariant	
$t(\text{C}) < t < t(\text{D})$	pas de réaction ; $m = m_1$	
à $t = t(\text{D})$:	$[\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}] = [\text{CuSO}_4] + \text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	P_{1-0}
	l'équilibre est zérovariant	
$t(\text{D}) < t$	pas de réaction ; $m = m_0$	



d'où la courbe :



4. La décomposition du gypse CaSO_4 met en jeu les deux réactions simultanées :
 $\text{CaSO}_4 \text{ sol} = \text{CaO sol} + \text{SO}_3 \text{ gaz} \quad (1)$ et $\text{SO}_3 \text{ gaz} = \text{SO}_2 \text{ gaz} + 1/2 \text{O}_2 \text{ gaz} \quad (2)$

$$K_1^\circ = P(\text{SO}_3)/P^\circ \text{ donc } P(\text{SO}_3) = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$K_2^\circ = P(\text{SO}_2) \cdot P(\text{O}_2)^{1/2} / P(\text{SO}_3) \cdot P^{\circ 1/2} = 2 \cdot P(\text{O}_2)^{3/2} / K_1^\circ \cdot P^{\circ 3/2} \text{ car } P(\text{SO}_2) = 2 \cdot P(\text{O}_2)$$

$$\text{On trouve } P(\text{O}_2) = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ bar et } P(\text{SO}_2) = 3,40 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$