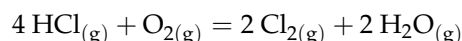


TD C3

Équilibres chimiques

A. Procédé DEACON ● ○ ○

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de DEACON :



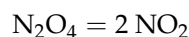
1. Calculer, à 298 K, sa constante d'équilibre, avec les données du tableau.
2. La température d'inversion T_i d'un équilibre est la température pour laquelle l'enthalpie libre standard change de signe. Déterminer la température d'inversion de cet équilibre dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

- Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K :

Composé	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-92,8	-241,8		
S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	186,9	188,7	223,1	205,1

B. Dimérisation du dioxyde d'azote ● ○ ○

On s'intéresse à l'équilibre en phase gazeuse ci-dessous, dont la constante d'équilibre, mesurée à $T_1 = 320 \text{ K}$ vaut $K_1^\circ = 0,674$:

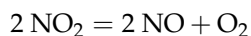


Dans l'intervalle d'étude, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est constant et vaut $\Delta_r H^\circ = 57,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la constante d'équilibre K_2° à $T_2 = 300 \text{ K}$.
2. En déduire l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$, supposée constante dans l'intervalle de température considéré.

C. Dissociation du dioxyde d'azote ● ○ ○

On s'intéresse à l'équilibre en phase gazeuse ci-dessous :

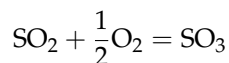


L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est constante et vaut $\Delta_r H^\circ = 113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur la transformation.
2. A 27°C et sous 1 bar, le taux de dissociation α de NO_2 est de 1%. Calculer K° . On rappelle que le taux de dissociation est le quotient entre la quantité de réactif ayant réagi et la quantité de réactif initial.
3. Pour quelle pression à 27°C a-t-on un taux de dissociation de 99% ?
4. Pour quelle température, sous $p = 1,0 \text{ bar}$, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?
5. Conclure.

D. Préparation de l'acide sulfurique

La matière première est le dioxyde de soufre SO_2 . En 1891, BASF découvre un catalyseur efficace pour transformer le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO_3 : le pentoxyde de divanadium V_2O_5 . La réaction en phase gazeuse mise en jeu est l'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène :



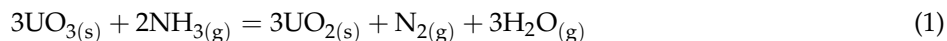
1. Calculer la variance de cet équilibre dans le cas général, puis quand le dioxyde de soufre et le dioxygène sont introduits en quantités stœchiométriques.
2. Grâce aux données thermodynamiques fournies en fin d'énoncé, calculer l'enthalpie standard de cette réaction ainsi que l'entropie standard de réaction.
3. En supposant que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température, exprimer alors l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T .
4. Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le procédé de contact, la réaction est effectuée à 740 K en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de divanadium. La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ? Déterminer la valeur de $K^\circ(740\text{ K})$, la constante d'équilibre à 740 K .
5. Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de température à pression constante ?
6. Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de pression isotherme ?
7. On part d'un mélange comportant le même nombre de moles de dioxygène et de dioxyde de soufre. Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ(740\text{ K})$ en fonction de la pression totale P et de α , rapport entre la quantité de dioxygène ayant réagi et la quantité de dioxygène initiale. Calculer la pression totale P nécessaire pour obtenir une valeur $\alpha = 0,45$.

Composé	SO_2	SO_3	O_2
$\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-296,8	-395,8	0
S_m° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	248,2	256,8	205,2

E. Traitement des éléments uranifères

1. Réduction de UO_3

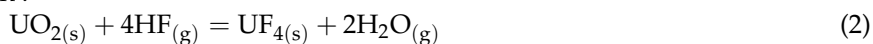
On considère la réaction :



1. Calculer $\Delta_r H_1^\circ(298\text{ K})$. Pour favoriser la formation de UO_2 , a-t-on intérêt à travailler à haute ou basse température ?
2. A-t-on intérêt à travailler à pression élevée ? Justifier.
3. Calculer $\Delta_r S_1^\circ(298\text{ K})$.
4. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham (qu'on rappellera), déterminer $\Delta_r G_1^\circ(T)$.
5. On travaille à 900 K et 1 bar . Calculer la constante d'équilibre ; conclure.

2. Fluoration de UO_2

On considère à présent la réaction :



On donne $\Delta_r G_2^\circ(T) = -235,2 + 0,2435 T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On maintient la température à 700 K et la pression totale à 1 bar .

1. Déterminer la constante d'équilibre K_2° à 700 K .
2. Si l'on part de 1 mole de UO_2 et 1 mole de HF , quelle sera la composition finale du système ?
3. Même question en partant de $0,1\text{ mole}$ de UO_2 pour 1 mole de HF . Que remarque-t-on dans ce cas ?

3. Obtention de l'uranium métallique

La dernière étape amenant à l'obtention d'uranium métallique consiste en une réaction de magnésiothermie, le tétrafluorure d'uranium réagit avec le magnésium selon la réaction :



On considérera que tous les solides et liquides sont purs dans leur phase.

1. Calculer $\Delta_r H^\circ$. La transformation est-elle endothermique ou exothermique ?
2. Calculer la température finale maximale atteinte en supposant qu'il n'y a pas de changement d'état et que la température initiale est de 298 K. L'hypothèse faite est-elle vérifiée ?
3. Quelles sont les conditions qui doivent être réunies pour obtenir cette température maximale ?
4. La température atteinte est en réalité moins grande, mais l'uranium est tout de même obtenu à l'état liquide. Expliquer en quoi c'est un avantage.

Données thermodynamiques(considérées indépendantes de la température)

Les températures de fusion du magnésium et de l'uranium sont de 923 K et de 1405 K.

Espèce	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{F}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{UO}_{3(s)}$
$\Delta_r H^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	0	-241,8	-46,19	-271,1	-1085	-1224
S_m° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	130,6	191,5	202,7	188,7	192,3	173,7	77,8	98,6
Espèce	$\text{UF}_{4(s)}$		$\text{U}_{(s)}$	$\text{Mg}_{(s)}$	$\text{MgF}_{2(s)}$			
$\Delta_r H^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1921		0	0	-1124			
S_m° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	151,7		50,2	32,7	57,2			
$C_{p_m}^\circ$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	116		27,67	24,87	61,5			

F. Facteurs d'équilibre

Indiquer, pour les équilibres suivants, si la pression et la température sont des facteurs d'équilibres. Le cas échéant, si cela est possible, expliciter leur influence ?

A	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} = 2\text{HI}_{(g)}$	$\Delta_r H^\circ > 0$
B	$\text{CuO}_{(s)} + \text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\Delta_r H^\circ < 0$
C	$\text{acide}(\ell) + \text{alcool}(\ell) = \text{ester}(\ell) + \text{eau}(\ell)$	$\Delta_r H^\circ \approx 0$
D	$3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{(g)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	$\Delta_r H^\circ \neq 0$

G. Déplacement d'équilibre

Les équilibres A, B, C, D suivants sont réalisés en introduisant, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs et en proportions stœchiométriques.

A	$\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}$	$\Delta_r H^\circ < 0$
B	$\text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$\Delta_r H^\circ > 0$
C	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_{2(g)} = 3\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\Delta_r H^\circ > 0$
D	$2\text{CaC}_{2(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{CaO}_{(s)} + 4\text{CO}_{(g)}$	$\Delta_r H^\circ < 0$

1. Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.
2. Déterminer l'effet, sur ces équilibres, d'une élévation isobare de la température.
3. Déterminer l'effet, sur ces équilibres, d'une augmentation isotherme de la pression.
4. Déterminer l'effet, sur ces équilibres, de l'introduction d'un constituant inerte gazeux, à température et volume constants.
5. Déterminer l'effet, sur ces équilibres, de l'introduction d'un constituant inerte gazeux, à température et pression constantes.

H. Dissociation du pentachlorure de phosphore _____ ●○○

On considère l'équilibre suivant :



1. Déterminer la variance du système à l'équilibre dans le cas général, puis dans le cas de la dissociation de PCl_5 , introduit seul dans le réacteur.
2. En supposant le système fermé, indiquer l'influence d'une élévation isotherme de la pression, puis d'une augmentation isobare de la température.
3. Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.
4. Sous une pression constante $P = 3,0$ bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2 , 0,4 mol de PCl_3 et 0,15 mol de PCl_5 . Dans quel sens évolue le système et quelle est la composition à l'équilibre du système.

Données supposées indépendantes de la température :

	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{PCl}_{5(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-287,0	-374,9
$S^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	223,0	311,7	364,5

I. Réduction de l'oxyde de cuivre CuO _____ ●●○

Soit l'équilibre hétérogène :



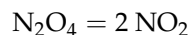
On donne K° supposé indépendant de T : $K^\circ = 0,1218$.

Dans un récipient de volume $V = 10$ L, maintenu à $T = 1273$ K, on place : 0,1 mol de CuO , 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2 .

1. Calculer numériquement le quotient réactionnel Q dans les 2 cas suivants : $n = 0,01$ mol et $n = 0,02$ mol. Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.
2. Déterminer dans les deux cas ξ_e puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

J. Évolution d'un équilibre _____ ●○○

On considère l'équilibre gazeux suivant, de constante $K^\circ(298 \text{ K}) = 0,113$:



Dans un récipient de volume $V = 10$ L, maintenu à $T = 298$ K, on mélange 0,2 mol de dioxyde d'azote et 0,2 mol de tétraoxyde de diazote. Quelle réaction peut-on prévoir ?