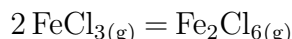


TD entraînement : Transformation et équilibre chimique

★☆☆ I Équilibre en phase gazeuse

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 , de constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à une température T donnée et d'équation-bilan



La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{\text{tot}} = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$. À la température $T_1 = 750 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 20,8$. Le système est maintenu à la température $T_1 = 750 \text{ K}$. Initialement le système contient n_0 moles de FeCl_3 et de Fe_2Cl_6 . Soit n_{tot} la quantité totale de matière d'espèces dans le système.

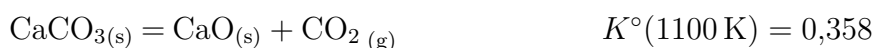
- 1) Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de p° .
- 2) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de p° . Calculer la valeur initial $Q_{r,0}$ du quotient de réaction.
- 3) Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

On considère désormais une enceinte indéformable, de température constante $T_1 = 750 \text{ K}$, initialement vide. On y introduit une quantité n de FeCl_3 gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à $p = 2p^\circ = 2 \text{ bars}$. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $z = \xi/n$.

★☆☆ II Équilibre avec des solides

La chaux vive, solide blanc de formule $\text{CaO}_{(\text{s})}$, est un des produits de chimie industrielle les plus communs. Utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans le domaine de la construction, elle est aujourd'hui utilisée comme intermédiaire en métallurgie. Elle est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire dans un four à $T = 1100 \text{ K}$. On modélise cette transformation par la réaction d'équation :

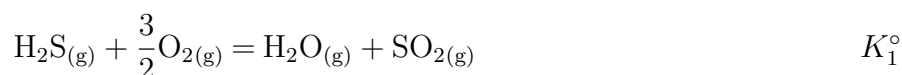


- 1) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ préalablement vide, on introduit 10 mmol de calcaire à température constante $T = 1100 \text{ K}$. Déterminer le sens d'évolution du système chimique.
- 2) Supposons que l'état final est un état d'équilibre. Déterminer la quantité de matière de calcaire qui devrait avoir réagi. Conclure sur l'hypothèse faite.
- 3) Si on part de 50 mmol de calcaire, quelle est la quantité de chaux obtenue ? Comment faire pour augmenter la quantité de chaux produite ?



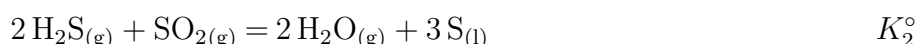
III Transformations de gaz

- 1) On considère l'équilibre suivant :



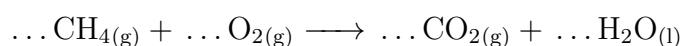
Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1° . En supposant les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques, faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer K_1° en fonction de ξ_{eq} .

- 2) On considère l'équilibre suivant :



Donner l'expression de la constante d'équilibre K_2° . On introduit les réactifs avec des quantités quelconques. Faire un bilan de matière à l'équilibre. Exprimer K_2° en fonction de ξ_{eq} .

- 3) On fait brûler du méthane dans de l'oxygène :

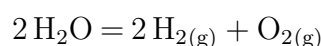


Équilibrer l'équation de la réaction. Elle peut être considérée comme totale. On introduit les réactifs de façon à consommer la moitié du dioxygène. Décrire l'état final du système.



IV Coefficient de dissociation

On considère l'équilibre de l'eau en phase gazeuse :



- On se place à 400 K sous une pression constante $P = 1,00$ bar. Sous quelle forme se trouve l'eau ?
- La valeur de la constante vaut $K^\circ(400 \text{ K}) = 3,12 \times 10^{-59}$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.
- En supposant que l'on introduit de l'eau pure, calculer le coefficient de dissociation de l'eau.
Rappel : le coefficient de dissociation α est égal au rapport de la quantité ayant été dissociée sur la quantité initiale.
- À 3000 K, toujours sous une pression de 1 bar, le coefficient de dissociation vaut $\alpha = 0,30$. Calculer $K^\circ(3000 \text{ K})$. Conclure sur la stabilité de l'eau dans ces conditions.