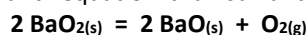


DM12 – à rendre le 26 janvier 2022

Dissociation du peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde de baryum se fait suivant l'équation-bilan suivante :



On a mesuré, pour différentes températures, la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre d'un système contenant du dioxyde de baryum, du monoxyde de baryum et du dioxygène ; les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

T (°C)	727	794	835	927
P(O ₂) (bar)	0,166	0,368	0,5495	1,245

L'approximation d'Ellingham est supposée valide. Les gaz sont supposés parfaits, et les solides non miscibles.

Données : M(Ba) = 137,3 g.mol⁻¹ M(O) = 16 g.mol⁻¹ R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

1. Définir la variance d'un système à l'équilibre. La calculer pour le système modélisé par l'équation précédente. Commenter la valeur trouvée. Est-il possible de fixer indépendamment T et V à l'équilibre ? Même question avec T et P à l'équilibre ?
2. Le système est supposé à l'équilibre chimique. La température est fixée. En imposant brutalement une pression inférieure à la pression d'équilibre, l'opérateur fait-il disparaître une ou des phases ? Si oui lesquelles ?
3. A partir des valeurs du tableau, prévoir le signe de l'enthalpie standard de réaction, puis déterminer sa valeur.
4. Prévoir le signe de l'entropie standard de la réaction. Justifier.
5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à T = 727°C, puis celles de l'enthalpie libre standard de réaction à 727°C et celle de l'entropie standard de réaction.
6. Dans un récipient indilatable, initialement vide, de volume V = 2,4 L, on introduit 0,50 g de dioxyde de baryum, la température étant fixée à 727°C. Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque le système s'arrête d'évoluer. L'état final est-il un état d'équilibre chimique ?
7. Dans un récipient indilatable, initialement vide, de volume V = 2,4 L, on introduit 8,45 g de dioxyde de baryum. La température est portée à 727°C.
 - a) Calculer les quantités de matière de chaque constituant lorsque le système chimique s'arrête d'évoluer. L'état final est-il un état d'équilibre chimique ?
 - b) A l'état final du a), on ajoute du dioxygène gazeux sous T,V constants. Se produit-il une évolution du système ? Si oui, dans quel sens ? Quand la réaction s'arrête-t-elle ? (il n'est pas demandé de déterminer la composition à l'état final).
 - c) Même question si on ajoute une petite quantité de monoxyde de baryum.
8. Dans un récipient indilatable, initialement vide, de volume V = 2,4 L, on introduit 8,45 g de dioxyde de baryum et une quantité de matière n_a de dioxygène gazeux. Lorsque le système cesse d'évoluer, la pression s'établit à la valeur 1,66 bar. Quelles sont les quantités de matière des constituants à l'état final ? Calculer la valeur de α.
9. Dans l'enceinte de volume V = 2,4 L, maintenue à 835°C, on introduit une quantité n de dioxyde de baryum BaO_{2(s)}. On attend que le système n'évolue plus et on mesure la pression dans l'enceinte. On effectue la manipulation pour différentes valeurs de n. Tracer la courbe P = f(n) reliant la pression totale dans l'enceinte à l'état final d'évolution et la quantité de matière de dioxyde de baryum introduit. On calculera les valeurs particulières de n et de P apparaissant sur le graphe.