



## Équilibres chimiques

### 1. Vrai-Faux

Préciser en justifiant votre réponse si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

1. L'état final d'un système homogène gazeux en réaction est toujours un état d'équilibre chimique.
2. Un système hétérogène ne peut atteindre l'état d'équilibre chimique.
3. La valeur de l'enthalpie libre de réaction renseigne sur la composition à l'équilibre chimique.
4. Une transformation chimique ne peut pas se dérouler spontanément si l'enthalpie libre de réaction est positive.
5. La constante d'équilibre étant égale à  $1.10^{-2}$ , la transformation est peu avancée.
6. Température et pression sont toujours des facteurs d'équilibre.
7. Augmenter la température permet d'augmenter le rendement d'une réaction.
8. En mélangeant une solution contenant des ions  $Fe^{2+}$  et de la soude, on forme  $Fe(OH)_2(s)$ .

### 2. Variation de la constante d'équilibre avec la température

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse d'équation  $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = SO_3(g)$ .

On donne  $K^{\circ}_1 = 30,5$  à  $800\text{ }^{\circ}C$  et  $K^{\circ}_2 = 1,5$  à  $1000\text{ }^{\circ}C$ . On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Sans faire de calcul, indiquer, en le justifiant, si la réaction est endo ou exothermique.
2. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction.
3. Déterminer l'expression numérique donnant la variation de la constante d'équilibre avec la température  $K^{\circ}(T)$ . Calculer  $K^{\circ}$  à  $900\text{ K}$ .

### 3. Effet d'une dilution sur la dissociation d'un acide

L'acide acétique de formule  $CH_3COOH$  appartient au couple acido-basique  $CH_3COOH(aq)/CH_3COO^-(aq)$  caractérisé à  $25\text{ }^{\circ}C$  par un  $pK_A$  égal à  $4,8$ .

1. Calculer le taux d'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau, ainsi que le pH de solutions d'acide acétique de concentrations apportées :  $1.10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$  ;  $1.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  ;  $1.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$  et  $1.10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$ .
2. Commenter l'évolution et justifier l'évolution observée.

### 4. Solubilité du diiode en solution aqueuse

Dans cet exercice, sauf indication contraire, on se placera à  $P = P^{\circ} = 1\text{ bar}$  et  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ .

On s'intéresse à l'espèce  $I_2(s)$ , peu soluble dans l'eau. Les solutions obtenues sont diluées idéales.

1. Justifier la faible solubilité du diiode dans l'eau.
2. Établir la relation entre la solubilité dans l'eau  $s$  de  $I_2(s)$ , le potentiel chimique standard de  $I_2(s)$  et celui de  $I_2(aq)$  défini dans l'échelle des concentrations.
3. Exprimer, sans approximation et en faisant intervenir la solubilité du diiode  $s$ , le potentiel chimique de l'eau et définir son état standard.

4. L'expression établie au 2. est-elle encore valable si :
- les cristaux de  $I_2$  contiennent des impuretés piégées dans le réseau cristallin
  - les cristaux de  $I_2$  contiennent des impuretés non miscibles avec  $I_2(s)$
  - la pression  $P$  est différente de  $P^\circ$
  - le diiode participe à des réactions en solution
5. A  $25^\circ\text{C}$ ,  $s = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On introduit dans 1 L d'eau pure 0,10 mol de diode solide. L'état initial est défini comme l'état où le solide mis dans l'eau ne s'est pas encore dissous. L'état final est celui pour lequel l'équilibre hétérogène est établi.
- Exprimer de façon approchée la variation d'enthalpie libre  $\Delta G = G_f - G_i$  en fonction de  $s$  et de  $T$ . Calculer numériquement  $\Delta G$  et interpréter son signe.

## 5. Solubilité d'une espèce moléculaire en fonction de la température

À une température  $T$  fixée, on dissout une espèce chimique solide notée  $A(s)$  dans un liquide (solvant) noté  $S(\ell)$  jusqu'à saturation.

Montrer que la simple connaissance de l'enthalpie standard de fusion de  $A$   $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_A$  et de sa température de fusion  $T_{\text{fus}(A)}$  permettent de calculer théoriquement la fraction molaire de  $A$  dans n'importe quel solvant  $S$  pourvu que le mélange liquide formé soit idéal.

## 6. Système mettant en jeu une solution solide

On place, dans un récipient fermé de volume  $V$ , une mole de  $\text{NaNO}_3(s)$  à  $25^\circ\text{C}$ . Après avoir évacué l'air, on porte le système à  $647^\circ\text{C}$ , température à laquelle s'établit l'équilibre (R) :



L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  de (R) à  $647^\circ\text{C}$  est égale à  $26820 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Sachant que le nitrate et le nitrite de sodium forment un mélange solide idéal, comment s'exprime la relation de Guldberg-Waage pour l'équilibre (R) ?
2. Calculer la variance du système à l'équilibre.
3. A l'équilibre chimique, on mesure une pression  $P = 0,34 \text{ bar}$ . Quelle est la composition de la solution solide ? Quelle est la valeur de  $V$  ? On négligera le volume de la phase solide.

On prendra  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 7. Approche graphique de l'évolution d'un système hétérogène

On étudie l'oxydation en phase sèche (en milieu non aqueux) du zinc par le dioxygène gazeux en oxyde de zinc, l'équation étant écrite avec un nombre stœchiométrique  $-1$  pour  $\text{O}_2$ . On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Tracer le graphe  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  (appelé diagramme d'Ellingham du zinc) entre 300 et 1 600 K.
2. Pour la réaction d'oxydation de  $\text{CO}(\text{g})$  en  $\text{CO}_2(\text{g})$  (écrite avec un nombre stœchiométrique  $-1$  pour  $\text{O}_2$ ) on propose deux expressions numériques (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de l'enthalpie libre standard de réaction :  $\Delta_r G_4^\circ = -220 - 0,180 T$  ou  $\Delta_r G_4^\circ = -568 + 0,175 T$ . Expliquer quelle est l'expression correcte. Superposer le diagramme d'Ellingham de  $\text{CO}$  à celui du zinc.
3. Par lecture graphique, expliquer dans quel domaine de température il est possible d'utiliser  $\text{CO}$  pour fabriquer du zinc par réduction de  $\text{ZnO}$  ? On prendra comme critère arbitraire  $K^\circ > 1$  (ce qu'on qualifie parfois de réaction « thermodynamiquement favorisée »). Dans quel état physique le zinc est-il obtenu ?

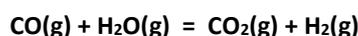
**Données :**

pour Zn :  $T_{fus} = 693 \text{ K}$  ;  $\Delta_{fus}H^\circ = 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  
 $T_{eb} = 1180 \text{ K}$  ;  $\Delta_{vap}H^\circ = 115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 pour ZnO :  $T_{fus} = 2250 \text{ K}$

	Zn(s)	ZnO(s)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$		- 348	
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	42	44	205

## 8. Équilibre d'un système homogène

On étudie, dans une enceinte de volume constant (20 L), l'équilibre en phase gazeuse modélisé par l'équation de réaction :



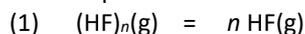
À 298 K, l'enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -41,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Calculer l'entropie standard de réaction et la constante d'équilibre à 298 K, sachant que les entropies standard molaires des constituants sont à cette température (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : CO(g) : 197,7 ; H<sub>2</sub>O(g) : 188,9 ; CO<sub>2</sub>(g) : 213,6 ; H<sub>2</sub>(g) : 130,4.
- A 500 K, dans un réacteur thermostaté, l'équilibre est atteint à partir d'un mélange initial contenant 1,20 mol de monoxyde de carbone et 1,20 mol de vapeur d'eau. Quand l'équilibre chimique est atteint, les pressions partielles de dioxyde de carbone et du dihydrogène sont égales à 2,30 bar.
  - Déduire des valeurs expérimentales fournies, les valeurs de  $K^\circ(500 \text{ K})$ . Comparer avec les valeurs obtenues à partir des données tabulées. Commenter.
  - Pouvait-on prévoir l'augmentation ou la diminution de  $K^\circ$  avec T ?
  - Déterminer, toujours à 500 K, la composition de la phase gazeuse à l'état final si le mélange initial est composé de 2,0 mol de monoxyde de carbone et de 1,0 mol de vapeur d'eau.

## 9. Utilisation de la densité pour caractériser un équilibre chimique à l'état gazeux

On s'intéresse au fluorure d'hydrogène qui existe sous forme d'un oligomère (HF)<sub>n</sub> qui se dissocie sous l'action d'une élévation de la température en HF. On mesure, en système fermé, la densité d'un mélange réactionnel ne contenant, initialement, que du fluorure d'hydrogène sous forme (HF)<sub>n</sub>.

Dans le mélange réactionnel, l'équilibre est modélisé par la réaction d'équation :



La valeur maximale de la densité est  $d_{\max} = 4,14$ .

À 25 °C et à la pression  $P = 1 \text{ bar}$ , la densité vaut  $d = 1,77$ .

- Définir et exprimer la densité  $d$  du mélange à l'équilibre en fonction de  $n$ , du coefficient de dissociation  $\alpha$  et de certaines masses molaires.
- Calculer la valeur de  $n$ .
- Déterminer la valeur de la constante de l'équilibre (1) à 25 °C.
- En déduire, à l'équilibre chimique, la valeur de la densité du mélange réactionnel à 25 °C sous une pression de 5 bar.

Données :  $M_{\text{HF}} = 20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{air}} = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

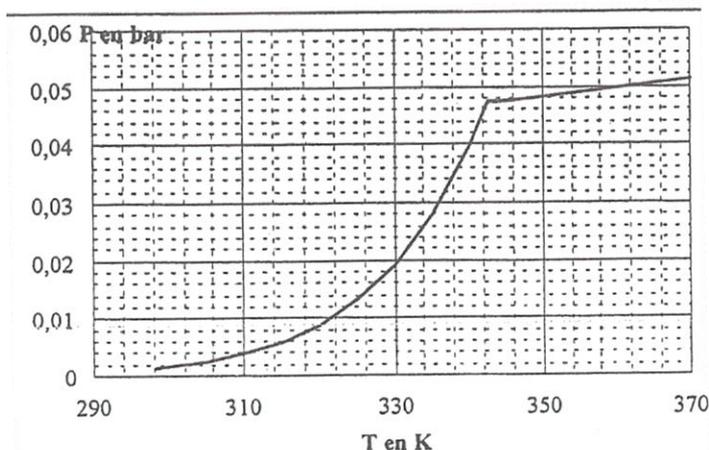
## 10. Décomposition de l'hydrogencarbonate de sodium

L'hydrogencarbonate de sodium peut se dissocier selon la réaction suivante :



Les solides  $\text{NaHCO}_{3(s)}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$  ne sont pas miscibles.

- 1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction supposée indépendante de la température.
- 2) La constante de l'équilibre vaut  $4,9 \cdot 10^{-7}$  à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.
- 3) Dans une enceinte de volume constant  $V = 30,0$  L, initialement vide, on introduit  $n = 5,00 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{NaHCO}_{3(s)}$ . Quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de 298 K ainsi que les quantités de matière des différents composés. Que vaut alors l'enthalpie libre de réaction du système ?
- 4) Le volume étant maintenu constant à  $V = 30,0$  L, on augmente régulièrement la température de l'enceinte jusqu'à 370 K. On relève la pression totale en fonction de la température. Le graphe correspondant est donné ci-dessous.



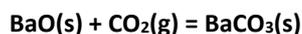
Interpréter l'allure de la courbe en précisant l'état du système dans les deux domaines. Donner les expressions littérales des équations des deux parties de la courbe ainsi que le signe de l'enthalpie libre de réaction du système dans chaque domaine.

Données : Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	- 950,8	- 1130,7	- 393,5	- 241,8

## 11. Conversion de l'oxyde de baryum

On considère l'obtention du carbonate de baryum solide,  $\text{BaCO}_3(s)$ , à partir de l'oxyde de baryum solide  $\text{BaO}(s)$  et du dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_2(g)$ . Cette réaction donne lieu à un équilibre associé à l'équation de réaction :



Les gaz seront considérés comme parfaits.

1. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.
2. Calculer la constante d'équilibre et la valeur de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  à l'équilibre,  $P_{\text{CO}_2, \text{eq}}$ , à 298 K.
3. Calculer la variance du système à l'équilibre.
4. La pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans l'air vaut  $3,3 \cdot 10^{-4}$  bar. Peut-on conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K sans risque qu'il se transforme en carbonate de baryum ?
5. Prévoir l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur le système chimique s'il est préalablement à l'équilibre chimique.
6. On enferme une mole de  $\text{BaCO}_3$  dans un récipient initialement vide de volume variable  $V$ , maintenu à une température constante de 298 K. En déduire l'évolution de la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  dans l'enceinte en fonction

de la valeur de  $V$  ( $V$  évoluant de 0 à  $\infty$ ). En déduire la courbe représentant l'évolution de la pression dans l'enceinte en fonction du volume  $V$  imposé.

**Données :** Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
BaCO <sub>3</sub> (s)	- 1216,7	112,2
BaO(s)	-553,7	70,4
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	213,7

## 12. Courbe $G(\xi)$

On étudie, à haute température, la réaction d'équation  $2 \text{HgO}(s) = 2 \text{Hg}(g) + \text{O}_2(g)$ . À 500 °C,  $K^\circ = 8,8$ .

- Calculer la variance du système à l'équilibre si le réacteur ne contient initialement que  $\text{HgO}(s)$ . L'équilibre est-il possible si l'expérimentateur contrôle  $T$  et  $V$  ?  $T$  et  $P$  ? Si non, préciser le type d'évolution attendu.
- Dans une enceinte dont la pression totale interne est constamment égale à la pression extérieure  $P$ , on introduit 1 mol d'oxyde de mercure(II) pur. Après avoir fait le vide, on porte l'enceinte à 500 °C (constante) et on étudie l'évolution du système.

- Montrer que pour un avancement  $\xi$ , l'enthalpie libre du système peut s'écrire sous la forme suivante dans laquelle  $f(T)$  et  $g(P)$  sont des fonctions à expliciter.

$$G = f(T) + \xi \cdot [A_r G^\circ(T) + RT \cdot g(P)]$$

- En déduire l'expression de la dérivée partielle  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ . Etait-il possible d'accéder à ce résultat plus rapidement ?
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction de  $T$ ,  $P$  et  $P_{eq}$  où  $P_{eq}$  est la pression à l'équilibre à 500 °C.
- Représenter la courbe  $G(\xi)$  pour une pression extérieure imposée  $P = 5$  bar, puis  $P = 3$  bar.
- Décrire dans chaque cas l'évolution du volume du récipient depuis l'état initial. Ces résultats sont-ils conformes aux conclusions du 1. ?

## 13. Optimisation d'un procédé

Le chlorure de nitrosyle  $\text{NOCl}(g)$  se décompose en fournissant du monoxyde d'azote. La transformation est modélisée par la réaction d'équation :  $2 \text{NOCl}(g) = 2 \text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$

La décomposition est réalisée à température et pression constantes. Les calculatrices sont interdites.

- On se place à la température  $T_1$  pour laquelle la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 0,20$ . En supposant que l'on parte de  $\text{NOCl}(g)$  pur, calculer le taux d'avancement à l'équilibre pour une pression totale  $P_1 = 0,20$  bar.
- Indiquer s'il est préférable de travailler à basse ou haute température afin d'améliorer le taux d'avancement.
- Indiquer s'il est préférable de travailler à basse ou haute pression afin d'améliorer le taux d'avancement.

**Données thermodynamiques à 298 K :**

Enthalpies standard de formation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{NOCl}(g)) = 51,7 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_f H^\circ(\text{NO}(g)) = 90,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

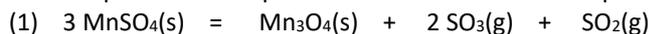
Entropies molaires standard :

$$S^\circ_m(\text{NOCl}(g)) = 262 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; S^\circ_m(\text{NO}(g)) = 211 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; S^\circ_m(\text{Cl}_2(g)) = 222 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$R \ln(0,20) \approx -13 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  avec  $R$  constante des gaz parfaits.

## 14. Équilibres chimiques simultanés

Soient les équilibres chimiques associés aux réactions d'équations :



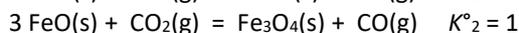
Dans un récipient vide d'air, on place du sulfate de manganèse(II)  $\text{MnSO}_4$  en excès et on porte l'ensemble à 1300 K. À l'état final, les valeurs de pression s'établissent à  $P = 783 \text{ mmHg}$  et  $P_{\text{SO}_2} = 555 \text{ mmHg}$ .

Calculer les pressions partielles des différents constituants ainsi que les constantes d'équilibre  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$ .

**Donnée :** 1 bar = 760 mmHg

## 15. Équilibres chimiques simultanés ?

À 850 °C, on met en présence du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  sur du fer solide. L'étude du système a montré que deux équilibres chimiques d'équations suivantes pouvaient être envisagés :

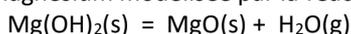


Le récipient fermé contient initialement 1 mol de  $\text{CO}_2$  et  $n$  mol de fer. On chauffe à 850 °C jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre.

1. Les deux équilibres chimiques peuvent-ils être établis simultanément ?
2. Déterminer, dans l'état final, la nature et la composition des phases présentes pour les quatre cas suivants :
  - a.  $n = 1 \text{ mol}$
  - b.  $n = 0,6 \text{ mol}$
  - c.  $n = 0,4 \text{ mol}$
  - d.  $n = 0,2 \text{ mol}$

## 16. Système hétérogène : loi $P = f(n)$

Soit la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium modélisée par la réaction d'équation :



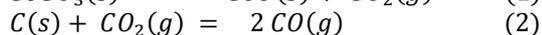
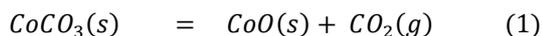
Dans un récipient rigide de volume  $V = 10 \text{ dm}^3$ , on place une masse  $m = 50 \text{ g}$  d'oxyde de magnésium, on fait le vide et on porte l'ensemble à 150 °C. On introduit ensuite lentement et progressivement  $n$  mole de vapeur d'eau. A 150 °C, la pression de l'équilibre chimique vaut  $P_E = 1,01 \text{ bar}$  et la pression de vapeur saturante de l'eau liquide vaut  $P_S = 5,06 \text{ bar}$ .

1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 150 °C.
2. Déterminer l'effet d'un ajout de vapeur d'eau à T,V constants si le système est préalablement à l'équilibre chimique.
3. Établir les expressions donnant la pression  $P$  régnant dans le récipient à l'état final en fonction de  $n$ .
4. Tracer la courbe  $P = f(n)$ . Préciser quelles sont les phases solides présentes sur chaque portion de courbe et le signe de l'enthalpie libre de réaction.

**Données :** masses molaires atomiques ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : Mg = 24,3 O = 16 H = 1

## 17. Équilibres simultanés

On considère un système physico-chimique modélisé par les deux réactions d'équations suivantes :



- Déterminer la variance du système physico-chimique lorsque les deux équilibres sont réalisés. Commenter.
- Peut-on fixer indépendamment la température et la pression du système ? La température et le volume du système ?
- Établir, pour chacune de ces deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T.
- Lorsque les deux équilibres sont établis, on mesure une pression partielle en dioxyde de carbone égale à 5,0 bar. Déterminer :
  - La température à laquelle se trouve le système
  - La pression partielle en monoxyde de carbone
- Dans un récipient initialement vide, de volume  $V = 10,0$  L, maintenu à 700 K, on introduit les quantités  $n_1$  de carbonate de cobalt et  $n_2$  de carbone. Déterminer les valeurs minimales de  $n_1$  et  $n_2$  pour que le système puisse atteindre l'équilibre pour les deux réactions (1) et (2).
- Préciser, en argumentant votre réponse, si le système relaxe et, si oui, dans quel sens pour chacune des réactions (1) et (2), dans les deux cas de perturbation suivants :
  - Ajout de carbone à température T et volume V constants
  - Ajout de dioxyde de carbone à température T et volume V constants

Données :

Constituants	C(s)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	CoO(s)	CoCO <sub>3</sub> (s)
$S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	5,7	197	213	53	132
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	- 110	- 393	- 238	- 710

## 18. Dissociation de deux carbonates

Données à 820 °C :



- On considère pour le moment chaque carbonate pris séparément. Calculer la variance de chaque équilibre. Conclure.
- Construire les diagrammes d'existence de chaque solide sur un axe en pression partielle de dioxyde de carbone.
- Calculer, à 820 °C, l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction d'équation suivante. Commenter le résultat.
 
$$(*) \text{MgCO}_3(s) + \text{CaO}(s) = \text{CaCO}_3(s) + \text{MgO}(s)$$
- On introduit, à 820 °C : 3 mol de MgCO<sub>3</sub>, 1 mol de MgO, 3 mol de CaCO<sub>3</sub> et 1 mol de CaO, dans un récipient de volume  $V = 50$  L. Quelle est la composition du système dans l'état final ?