

Grandeurs standard de réaction et Affinité chimique

A. Spiga, Interrogation MP*, Lycée Condorcet

Sens d'une réaction chimique

Soit l'équilibre chimique entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$. On donne les grandeurs à 298 K :

	$NO_2(g)$	$N_2O_4(g)$
$\Delta_f H^0$	33100	9660
S^0	240	304,3
c_p^0	37	77,2

- 1 On part d'un mélange équimolaire de $NO_2(g)$ et de $N_2O_4(g)$ à 298 K sous 1 bar. L'état de référence est du $N_2O_4(g)$ pur. Quel est par conséquent l'avancement au départ ? Dans quel sens la réaction se fait-elle ?
- 2 Exprimer l'affinité chimique en fonction de l'avancement. Tracer un graphique. Commentaire libre.
- 3 Etudier de même l'enthalpie libre en fonction de l'avancement.

Influence de la température (tiré de *Mesplède et Queyrel, Précis de chimie*)

On observe la réaction en phase gazeuse entre $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$. Les constantes d'équilibre $K^0(T)$ ont été déterminées en fonction de la température T : $K^0(300K) = 0,168$; $K^0(333K) = 1,34$; $K^0(373K) = 6.64$.

- 1 Déterminer $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ pour cette réaction.
- 2 Calculer $K^0(350K)$
- 3 Sachant que $\Delta_f G^0(NO_2(g), 298K) = 51,3 kJ.mol^{-1}$ en déduire $\Delta_f G^0(N_2O_4(g), 298K)$.

Synthèse du méthanol (tiré de *Mesplède et Queyrel, Précis de chimie*)

La réaction considérée est $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$. Dans un mélange à l'équilibre à 593 K les pressions partielles des différents gaz valent : $p_{CO} = 0,33 \text{ bar}$; $p_{H_2} = 0,66 \text{ bar}$; $p_{CH_3OH} = 9,924e - 4 \text{ bar}$.

- 1 Calculer la valeur de la constante $K^0(593K)$.
- 2 Industriellement, le mélange initial, correspondant aux proportions stoechiométriques en réactants, passe sur un catalyseur ZnO à 593 K. Quelle doit être la pression totale du mélange à l'équilibre pour que la fraction molaire $(x_{CH_3OH})_{equ}$ soit égale à 0,19 ?

Dissociation du carbonate de calcium (tiré de Mesplède et Queyrel, Précis de chimie)

Le carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ se dissocie en CaO solide, avec émission de dioxyde de carbone. Les données thermodynamiques sont (respectivement en kJ/mol , $J/K/mol$, et $J/K/mol$) :

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0$	-1207	-635,09	-393,51
S^0	92,8	38,1	213,68
c_p^0	111	48	37,1

- 1 Justifier les ordres de grandeur des données thermodynamiques. Calculer les expressions des grandeurs de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ en fonction de la température.
- 2 Calculer la température d'inversion de cet équilibre. Calculer p_{CO_2} à l'équilibre à 1100 K.
- 3 Dans un récipient de volume V **variable**, préalablement vidé d'air, on introduit $n = 0,1$ mole de $CaCO_3(s)$ à $T = 1100K$. Donner l'allure de la courbe $p = f(V)$. Discuter de l'évolution conjointe de l'affinité chimique.
- 4 Le volume est cette fois fixé à 10 L. A $T = 1100K$, on introduit n mole de $CaCO_3(s)$ et 0,2 mol de carbone solide. En plus de l'équilibre étudié ci-dessus, il se produit un équilibre entre le système "carbone solide + $CO_2(g)$ " et monoxyde de carbone gazeux. La pression totale est égale à $p = 2,25$ bar. En déduire $K_2^0(1100K)$. Quelle quantité minimale de $CaCO_3(s)$ a-t-il fallu introduire pour que les deux équilibres coexistent ?