

# 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 ?