

TD de chimie : Dissociation du peroxyde de Baryum - corrigé
D-I Étude à l'équilibre

19- Variance

Définition : la variance est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier simultanément sans rupture d'équilibre.

Le système comprend deux phases solides et une phase gazeuse constituée du seul dioxygène : il n'existe donc pas de paramètre de constitution. Les paramètres intensifs sont donc au nombre de 2 : la pression p et la température T . Si l'équilibre chimique est satisfait, il existe une relation entre ces paramètres qui s'écrit $Q = K^0(T)$. Le système à l'équilibre est donc monovariant.

Commentaire : à l'équilibre il existe donc une relation entre T et p : $p = p_e(T)$

 20- Expression littérale de $K^0(T)$

L'activité des solides est égale à 1 et l'activité de l'oxygène est égale à la pression partielle en dioxygène divisée par la pression standard.

$$K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G_0}{RT}} = \frac{P_{O_2}}{p^0}$$

21- État d'équilibre.

À 727°C, si l'on est à l'équilibre, la pression d'oxygène est égale à 0,166 bar (valeur lue dans le tableau). La quantité de matière n_{O_2} de dioxygène correspondante est alors égale à l'avancement de

$$\text{réaction : } \times 10^5 \xi = n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V}{RT} = \frac{(0,166 \times 10^5) \times (2,4 \times 10^{-3})}{8,3 \times (727 + 273)} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière initiale de BaO_2 a pour valeur :

$$n_0(BaO_2) = \frac{m}{M_m(BaO_2)} = \frac{8,45}{(137 + 2 \times 16)} = 50,1 \text{ mmol}$$

Les quantités de matière solide à l'équilibre ont donc pour valeurs :

$$n(BaO_2) = n_0(BaO_2) - 2\xi = (50,1 - 2 \times 4,8) \text{ mmol} = 40,5 \text{ mmol}$$

$$n(BaO) = 2\xi = 2 \times 4,8 \text{ mmol} = 9,6 \text{ mmol}$$

22- Ajout de dioxygène.

L'ajout de dioxygène dans le même volume V à la même température T provoque une augmentation de pression. Selon la loi de Le Châtelier, une augmentation de pression provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens de la disparition du dioxygène.

 23- Ajout de $BaO_{(s)}$ en petite quantité.

Nous pouvons donc négliger le volume occupé par le petit excès de phase solide. L'affinité chimique ne dépend que de la pression en dioxygène et n'est donc pas affectée : l'ajout de $BaO_{(s)}$ ne provoque donc aucune réaction.

24- La réaction est-elle endo ou exothermique ?

Nous constatons que la constante d'équilibre, proportionnelle à la pression, est une fonction croissante de la température. Une élévation de température favorisant l'avancement de réaction, nous pouvons affirmer, d'après la loi de modération de Van't Hoff, que la réaction est endothermique.

D-II Rupture d'équilibre

25- Quelles sont les phases en présence pour une pression inférieure à la pression d'équilibre ? quelle est alors la variance ?

L'affinité chimique a pour expression $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q} = RT \ln \frac{p_e(T)}{p}$

Pour $p < p_e(T)$, l'affinité chimique est donc positive et la réaction évoluera dans le sens direct jusqu'à la disparition totale de $\text{BaO}_{2(s)}$. Les phases présentes sont alors $\text{BaO}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

Il reste toujours deux paramètres intensifs p et T , aucun paramètre de constitution, mais il n'y a plus de loi d'action de masse qui soit satisfaite : la variance est donc égale à 2 : pression et température peuvent varier indépendamment sans rompre ce nouvel équilibre.

26- Mêmes questions si la pression est supérieure à la pression d'équilibre ?

Pour $p > p_e(T)$, l'affinité chimique est négative et la réaction régresse jusqu'à la disparition totale de $\text{BaO}_{(s)}$. Les phases présentes sont alors $\text{BaO}_{2(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ et la variance est égale à 2.

27- Équilibre à 927°C

À 927°C, pour être à l'équilibre, la pression d'oxygène devrait être égale à 1,245 bar (valeur lue dans le tableau). La quantité de matière $n_{\text{O}_2, \text{max}}$ de dioxygène qui peut être produite est égale à l'avancement maximal de réaction : $n_{\text{O}_2, \text{max}} = \xi_{\text{max}} = n_0(\text{BaO}_2)/2 = 25,05 \text{ mmol}$

La pression est alors égale à :

$$p_{\text{max}} = \frac{n_{\text{O}_2, \text{max}} RT}{V} = \frac{(25,05 \times 10^{-3}) \times 8,3 \times (927 + 273)}{(2,4 \times 10^{-3})} = 1,04 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,04 \text{ bar},$$

valeur effectivement inférieure à la pression d'équilibre. Il y a donc rupture d'équilibre, tout le dioxyde de baryum est consommé et transformé en BaO :

La quantité de matière initiale de BaO_2 a pour valeur :

$$n(\text{BaO}_2) = 0 \text{ et } n(\text{BaO}) = n_0(\text{BaO}_2) = 50,1 \text{ mmol}$$

28- Introduction d'oxygène en excès à 927°C

À 927°C, si la pression est égale à 1,66 bar et donc supérieure à la pression d'équilibre $p_e = 1,245 \text{ bar}$, cela signifie que tout le baryum se trouve à nouveau dans la forme $\text{BaO}_{2(s)}$.

$$n(\text{BaO}_2) = n_0(\text{BaO}_2) = 50,1 \text{ mmol et } n(\text{BaO}) = 0$$

La pression d'oxygène correspond alors à l'oxygène introduit en excès en quantité n .

Nous avons donc : $n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1,66 \times 10^5) \times (2,4 \times 10^{-3})}{8,3 \times (927 + 273)} = 40,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

