

TD de chimie : Dissociation du peroxyde de Baryum (extrait de Mines-Ponts MP 2001)

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :

$$2 \text{ BaO}_2(s)$$
 \longrightarrow $2 \text{ BaO}(s) + O_2(g)$

D-I Etude à l'équilibre

- 19- après avoir défini la variance d'un système, calculer sa valeur pour un système à l'équilibre contenant BaO₂, BaO et O₂; commenter.
- 20- donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression d'oxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO₂, BaO et O₂ :

T°C	727	794·	835	927
P(bar)	0.166	0.497	0.945	1.245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, de 2.4 L on introduit 8.45 g de BaO₂(s). La température est portée à 727°C. Les gaz sont supposés parfaits.

On donne la constante des gaz parfaits : R = 8.3 J.K⁻¹.mol⁻¹

21- Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de BaO₂(s) et BaO(s), en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent en équilibre, on ajoute du dioxygène gazeux.

- 22- se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?
- 23- même question si l'on introduit de l'oxyde BaO(s) en petite quantité.
- 24- la réaction est-elle endo ou exothermique ? justifier.

D-II Rupture d'équilibre

- 25- Quelles sont les phases en présence parmi (BaO₂, BaO, O₂), si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?
- 26- Mêmes questions si la pression est supérieure à la pression d'équilibre.
- 27- Le système en équilibre de la question 20 est porté à 927°C.

Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de BaO₂(s) et BaO(s), en mol, au bout d'un temps suffisamment long pour que le système n'évolue plus ?

28- Dans le même récipient, à 927°C, on introduit n mol de dioxygène gazeux. La pression s'établit à 1.66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont alors, en mol, les quantités de BaO₂(s) et BaO(s)? Calculer la valeur de n en mol.

Données: Masses molaires Ba: 137 g·mol⁻¹; O: 16 g·mol⁻¹