

Dismutation de l'oxyde cuivreux

Soit l'équilibre hétérogène suivant :



On suppose que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

1. Calculer la variance de cet équilibre. L'interpréter.

Solution: Il y a 3 constituants, donc $X = 5$.

Il y a 4 relations entre les variables intensives : K° , $x_{\text{CuO}} = 1$, $x_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1$ et $x_{\text{O}_2} = 1$.

La variance vaut donc $v = 1$.

2. Que devient cette variance si initialement le système ne contient que l'espèce $\text{CuO}_{(s)}$?

Solution: La variance ne varie pas si le système ne contient initialement que l'espèce $\text{CuO}_{(s)}$.

3. Au deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre P_1 et P_2 suivantes :

$T_1 = 1223 \text{ K}$	$P_1 = 4660 \text{ Pa}$
$T_2 = 1323 \text{ K}$	$P_2 = 29610 \text{ Pa}$

En déduire les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$.

Solution: La constante d'équilibre s'écrit : $K^\circ = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ}$.

On utilise la relation de Van't Hoff et on l'intègre entre T_1 et T_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln(K^\circ)) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

On trouve finalement :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

L'application numérique donne $\Delta_r H^\circ = 249 \text{ kJ/mol}$.

On utilise les des deux constantes d'équilibre pour calculer $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ - T_1 \cdot \Delta_r S^\circ = -R \cdot T_1 \cdot \ln(K_1^\circ) \text{ et } \Delta_r H^\circ - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ = -R \cdot T_2 \cdot \ln(K_2^\circ)$$

On en déduit :

$$-R \cdot T_2 \cdot \ln(K_2^\circ) + T_2 \cdot \Delta_r S^\circ - T_1 \cdot \Delta_r S^\circ = -R \cdot T_1 \cdot \ln(K_1^\circ)$$

On isole l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{R(T_2 \cdot \ln(K_2^\circ) - T_1 \cdot \ln(K_1^\circ))}{T_2 - T_1}$$

L'application numérique donne $\Delta_r S^\circ = 273 \text{ J/mol/K}$.

4. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à la température $T_3 = 1273 \text{ K}$, on place $0,1 \text{ mol}$ de $\text{CuO}_{(s)}$, $0,01 \text{ mol}$ de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $n \text{ mol}$ de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour $n = 0,01 \text{ mol}$.

Solution: On commence par déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1273 K :

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ}{R \cdot T}} = e^{-\frac{249000 - 1273 \cdot 273}{8,314 \cdot 1273}}$$

L'application numérique donne : $K^\circ = 1,1 \cdot 10^4$.

Pour le premier cas, la pression partielle en dioxygène vaut :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,01 \cdot 8,314 \cdot 1273}{10 \cdot 10^{-3}} = 10580 \text{ Pa.}$$

Le quotient de réaction vaut donc : $Q = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = 0,1$.

On a donc réaction dans le sens direct.

La réaction étant totale, l'avancement vaut : $\xi = 0,025 \text{ mol}$.

5. A partir de l'équilibre obtenu pour $n = 0,01$ mol, on augmente la température de 1 K : dans quel sens le système évolue-t-il ?

Solution: La réaction étant endothermique, une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens direct.

6. A partir de l'équilibre obtenu pour $n = 0,01$ mol, on ajoute 10^{-3} mol de $\text{CuO}_{(s)}$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants : dans quel sens le système évolue-t-il ? Quelle est l'état final du système ?

Solution: L'ajout d'une phase condensée ne modifie pas la composition du système dans son état final : il n'y a donc aucune évolution constatée.