

Corrigé exercice 12

DISSOCIATION DU CALCAIRE

1) On exprime le quotient réactionnel associé à l'équation de la réaction :

$$Q = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

Comme CaCO_3 et CaO sont des corps condensés purs, leur activité est égale à 1, quelle que soit la quantité présente.

CO_2 est un gaz. Si on le considère comme parfait, son activité est assimilable à sa pression partielle :

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}, \text{ avec } p^\circ = 1 \text{ bar la pression standard.}$$

Le quotient réactionnel s'exprime donc :

$$Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

À l'instant initial, l'enceinte est « exempt de dioxyde de carbone ». On a donc $p_{\text{CO}_2} = 0$, donc $Q_0 = 0$.

Comme $Q_0 < K^\circ$, la réaction va évoluer dans le sens direct, et produire du gaz CO_2 .

Pendant l'évolution, la pression partielle de CO_2 dans l'enceinte augmente, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, puisque la quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ augmente dans un volume et à une température fixés. Q augmente donc, pour se rapprocher de K° .

L'état final dépend de la quantité de calcaire introduite au départ. Il y a deux situations possibles :

- si lorsque le dernier grain de calcaire disparaît, Q n'a pas encore atteint la valeur K° , alors la transformation s'arrête. La réaction de dissociation aura été **totale**.
- s'il y a assez de calcaire, alors la transformation s'arrête lorsque Q devient égal à K° : c'est **l'équilibre chimique**.

Dans ce dernier cas, on aurait :

$$Q_{eq} = \frac{p_{\text{CO}_2,eq}}{p^\circ} = K^\circ$$

D'après la loi des gaz parfaits, on en déduit que la réaction doit avoir produit une quantité n de CO_2 telle que :

$$p_{\text{CO}_2,eq} = \frac{nRT}{V} = K^\circ p^\circ \Rightarrow n = \frac{VK^\circ p^\circ}{RT} = 0,039 \text{ mol} = 39 \text{ mmol}$$

Or la quantité initiale de calcaire n'est que de $n_0 = 10 \text{ mmol} < n$: il est donc impossible de produire 39 mmol de CO_2 .

On en conclut que la réaction sera totale. La phase gazeuse contiendra donc une quantité n_0 de gaz CO_2 , donc une pression partielle :

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 RT}{V} = 0,091 \text{ bar}$$

La pression partielle de l'air étant inchangée, $p_{\text{air}} = p_0 = 1,00 \text{ bar}$, la pression totale dans l'enceinte se trouve en appliquant la loi de Dalton :

$$p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{air}} = 1,09 \text{ bar}$$

En conclusion :

La dissociation du calcaire est rigoureusement totale.
Dans l'état final, le système contient 10,0 mmol de CaO solide et une phase gazeuse de pression $p = 1,09 \text{ bar}$, comportant 10,0 mmol de CO_2 à la pression partielle $p_{\text{CO}_2} = 0,091 \text{ bar}$.

2) Pour toute quantité n_0 de CaCO_3 apportée telle que $n_0 \leq n = 39$ mmol, la situation sera celle de la question précédente, c'est-à-dire que la réaction sera totale. En fin de réaction, la pression dans l'enceinte suivra donc la loi **affine** :

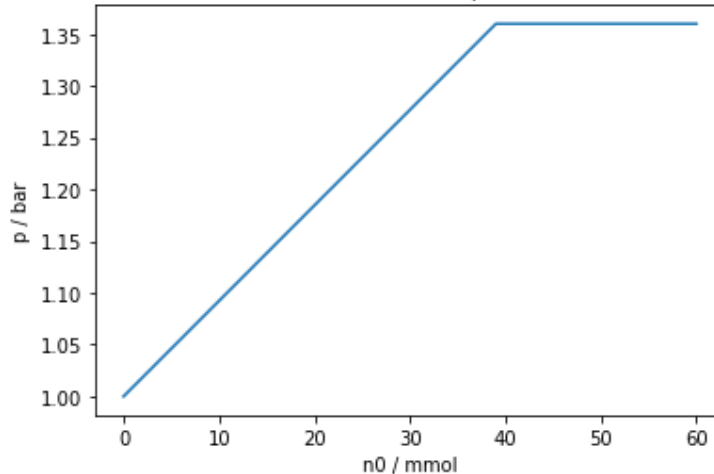
$$\text{Pour } n_0 \leq 39 \text{ mmol : } p(n_0) = p_{\text{air}} + p_{\text{CO}_2} = 1,00 \text{ bar} + \frac{n_0 RT}{V}$$

En revanche, si on apporte une quantité $n_0 \geq n = 39$ mmol, alors on atteindra **l'équilibre chimique** pour un avancement n , et le surplus de calcaire ne se transformera pas, quelle qu'en soit la quantité. Dans ce cas, on aura :

$$\text{Pour } n_0 \geq 39 \text{ mmol : } p(n_0) = p_{\text{air}} + p_{\text{CO}_2,eq} = p_{\text{air}} + K^\circ p^\circ = (1,00 + 0,358) \text{ bar} = 1,36 \text{ bar}$$

D'où la courbe $p = f(n_0)$ demandée :

Pression dans l'enceinte en fonction de la quantité n_0 de calcaire apportée



3) Tout d'abord, on constate sur le graphe précédent que la pression ne risque jamais d'excéder la pression maximale $p_{\text{max}} = 1,5$ bar que peut supporter le réacteur.

Comme on l'a montré précédemment, la quantité maximale de calcaire qui peut se transformer en chaux et en CO_2 est $n = 39$ mmol. Ceci s'obtient pour $n_0 \geq n = 39$ mmol.

On a également montré que pour $n_0 \leq 39$ mol la transformation avait un rendement de 100% (transformation totale). Ce n'est plus le cas au-delà.

En conclusion, pour avoir la plus grande quantité de chaux produite **et** un rendement de 100%, il faut choisir :

$$n_{0,opt} = 39 \text{ mmol}$$