

VERRES BOROSILICATÉS.

36) Calculons la constante de l'équilibre (1).

$$\Delta_r S^\circ = 3 \times 188 + 54 - 2 \times 88,7 = 440,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = 3 \times -241,8 + -1273 - 2 \times -1094 = +189,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = 189,6 \cdot 10^3 - 440,6 T \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(298) = 189,6 \cdot 10^3 - 440,6 \times 298 = 58,3 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-58,3 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 6,03 \cdot 10^{-11}$$

Cette constante est extrêmement faible

37) $\Delta_r H^\circ = +189,6 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$. La réaction est endothermique

$$\text{or } \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

$\Rightarrow$ Si $T \nearrow$, $K^\circ(T) \nearrow$: la réaction est donc favorisée aux températures élevées.

38) Calculons $K^\circ(350^\circ\text{C}) = \exp\left(\frac{-189,6 \cdot 10^3 + 440,6 \times (350 + 273)}{8,314 \times (350 + 273)}\right)$

$$\Rightarrow K^\circ(350^\circ\text{C}) = 10^{7,12}$$

L'augmentation de température a un effet majeur sur la valeur de $K^\circ(T)$.

Or à l'équilibre $K^\circ(350^\circ\text{C}) = Q = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ)^3 \times 1}{12}$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = P^\circ \sqrt[3]{K^\circ(350)}$$

$$\Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = 236 \text{ Bar}$$

Valeur Très élevée.
qui sera difficile à atteindre.

39) Soit l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}^* = \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}^* \quad K^\circ(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^*(T)/P^\circ}{1}$
(eau pure)
donc $K^\circ(T) = P_{\text{H}_2\text{O}}^*(T)/P^\circ$

Appliquons la relation de Van't Hoff à cet équilibre :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{d \ln P_{H_2O}^*/P^0}{dT} = \frac{\Delta_{\text{eb}} H^0}{RT^2}$$

$$\Rightarrow d \ln P_{H_2O}^*/P^0 = \frac{\Delta_{\text{eb}} H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

En intégrant entre $P_{H_2O}^* = 1 \text{ Bar}$, pour T_{eb} associé = 100°C
et $P_{H_2O}^*(T)$, pour T associée

$$\Rightarrow \ln P_{H_2O}^*(T) = \frac{\Delta_{\text{eb}} H^0}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T} \right) \quad T \text{ en K.}$$

$$\Rightarrow P_{H_2O}^*(T) = \exp \left[\frac{\Delta_{\text{eb}} H^0}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow P_{H_2O}^*(350^\circ\text{C}) = \exp \left[\frac{40,6 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{350+273} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{H_2O}^*(350^\circ\text{C}) = 191,3 \text{ Bar}}$$

(40) $P_{H_2O}^*$ est la pression en H_2O imposée dans le système grâce à l'équilibre liquide / vapeur de l'eau pure.

$$\Delta_r G_{(1)} = RT \ln \frac{Q}{K^0(T)} = RT \ln \frac{(P_{H_2O}^*(350))^3}{(P_{H_2O}^0)^3} = 3RT \ln \frac{191,3}{236}$$

Donc, sous $P(H_2O) = P^*(H_2O)$ à 350°C , imposé par l'équilibre maintenu de vaporisation de l'eau,

$\Delta_r G_{(1)} < 0$, et donc l'impossibilité d'atteindre l'équilibre : la réaction de transformation de HBO_3 en B_2O_3 (et $H_2O(g)$) sera TOTALE, strictement, dans ces conditions. C'est tout l'intérêt de travailler en présence de H_2O liquide.