

TD Chimie n°7 : Perturbation d'un système physico-chimique à l'équilibre

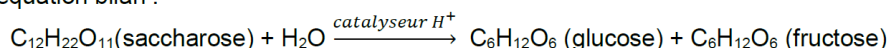
Tous les gaz seront considérés comme parfaits ($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et les solides comme non miscibles entre eux.

Exercice 1 : Etude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Enthalpies standards de formation à 298 K

Espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-2221	-1268	-1265	-286

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.
- Sachant que l'entropie standard de cette réaction est $\Delta_r S^\circ = 4,66 \text{ J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.
- Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

Exercice 2 : Décomposition du monoxyde de carbone

On considère l'équilibre en phase gazeuse menant à la synthèse de méthane : $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$

	$\text{CO}_2_{(g)}$	$\text{H}_2_{(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-393		-110	-242
$S_m^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	214	130	198	188

- Déterminer la variance du système chimique à l'équilibre.
- Quel est le nombre de degré de liberté du système si la température est fixée à 1100K, la pression à 10 bar et si l'on part initialement d'un mélange stoechiométrique en monoxyde de carbone et eau. Interpréter votre résultat.
- Calculer la constante d'équilibre à 1100K.
- Déterminer l'état final (1) si initialement, le système est constitué de 0,100 mol de monoxyde de carbone et d'eau. La température est fixée à 1100K.
- Au système précédent à l'état (1), on ajoute 0,100 mol de monoxyde de carbone à 1100K. Dans quel sens évolue le système ?
- Quelle est l'influence sur le système chimique précédent à l'équilibre : a) d'une élévation de T à P cste ? b) d'une élévation de P à T cste ?

Exercice 3 : Décomposition de l'acide hypochloreux HClO en phase gazeuse

Données :

- $R = 8,314 \text{ J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- tables thermodynamiques à 298 K :

Espèces	HClO(g)	Cl ₂ O(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-	80,3	-241,3
$S_m^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	236,6	266,1	188,7

Où $\Delta_f H^\circ$ et S_m° sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard des corps considérés à 298 K.

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux, de pression partielle 0,060 bar peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl₂O et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



- On dispose à 298 K d'un système fermé de volume V contenant de l'acide hypochloreux HClO_(g) pur sous une pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$. Préciser le sens d'évolution du système ainsi que la composition du système obtenu à l'équilibre.

- Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes sur cet équilibre ? Où vaut-il donc mieux conserver l'eau de Javel (qui contient de l'acide hypochloreux) pour limiter sa décomposition ?
- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température et composition constantes, sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ?

Exercice 4 : Décomposition thermique de la sidérite

- La sidérite de formule brute $FeCO_3$ est un carbonate de fer (II). Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuaires, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments). Elle a aussi été identifiée dans les matériaux extraterrestres (météorites, poussières interplanétaires).
- La décomposition de la sidérite joue un rôle important dans l'extraction du fer et dans la composition minérale des météorites. Cette décomposition est ici modélisée par l'équilibre hétérogène simplifié : $FeCO_{3(s)} = FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$.
- On prendra $T = 500$ K. A cette température, la constante d'équilibre vaut 1,83.
- Le dioxyde de carbone sera considéré comme un gaz parfait ($R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹)

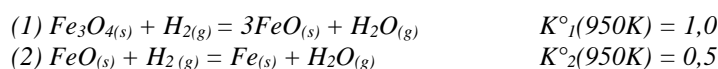
- Déterminer la variance du système à l'équilibre. Commenter votre résultat.
- Déterminer la pression P_{eq} de dioxyde de carbone à l'équilibre à 500 K.
- Quelle est l'influence de la température, à composition et pression constantes, sur cet équilibre ?
 - Quelle est l'influence de la pression, à température et composition constantes, sur cet équilibre ? L'expérimentateur fixe une pression $P' \neq P_{eq}$. Donner l'état final du système selon la valeur de P' .
 - Quelle est l'influence sur cet équilibre, à température et pression constantes, d'un ajout de 1) de carbonate de fer ? 2) de dioxyde de carbone ?
- On considère un récipient de 10 L initialement vide. On y introduit à 500 K, n mol de carbonate de fer.
 - Donner l'état final du système si 1) $n = 0,80$ mol 2) $n = 0,10$ mol.
 - Donner, alors, l'allure de la courbe donnant la pression P dans l'enceinte en fonction de n (n variant de 0 mol à 1,0 mol).
- On introduit, à présent, initialement, à 500 K, 1,0 mol d'oxyde de fer FeO et 1,0 mol de dioxyde de carbone gazeux dans un récipient de 10 L initialement vide. Quel est le signe de l'affinité chimique initiale ? Conclure sur l'évolution du système chimique et sur son état final.

Données à 298 K : Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ et entropies molaires standard S_m^0 . On suppose ces données indépendantes de la température.

	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$FeCO_{3(s)}$	- 740	93
$FeO_{(s)}$	- 260	58
$CO_{2(g)}$	- 393	214

Exercice 5 : Réduction de la magnétite

La réduction de la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ par le dihydrogène, à des températures supérieures à 590°C, s'effectue selon les deux équilibres :



- En supposant les équilibres simultanés, calculer la variance du système constitué des deux équilibres dans le cas général.
- En imposant une température de 950 K, justifier que ces équilibres ne peuvent être simultanés.

A 950 K, une quantité $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de magnétite est placée dans un récipient de volume constant. Une quantité n de dihydrogène est ajoutée progressivement.

- Calculer la valeur n_1 de n à partir de laquelle la magnétite a disparu par la réaction (1), rupture de l'équilibre (1). Calculer la variance lorsque $0 < n < n_1$.
- Calculer le quotient de la réaction (2) lorsque la réaction (1) se termine. Conclure.
- Calculer la valeur de n_2 de n à partir de laquelle l'équilibre (2) est réalisé. Calculer la variance lorsque $n_1 < n < n_2$.
- Calculer la valeur de n_3 de n à partir de laquelle l'équilibre (2) est rompu. Calculer la variance lorsque $n_2 < n < n_3$.