

TD Chimie n°6 : Evolution et équilibre d'un système chimique - Correction

Exercice 1 : Etude thermodynamique du fer dans les roches sédimentaires

- $$\Delta_r H_1^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = 6 \times \Delta_f H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) - \Delta_f H^0(\text{O}_2(g)) - 4 \times \Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(s))$$

AN : $\Delta_r H_1^0 = -500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: réaction exothermique

$$\Delta_r S_1^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = 6 \times S_m^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) - S_m^0(\text{O}_2(g)) - 4 \times S_m^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(s))$$

AN : $\Delta_r S_1^0 = -260 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Le désordre diminue, ce qui est attendu car 4 molécules de solide et 1 molécule de gaz donne 6 molécules de solide.
- $$K_1^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H_1^0 + T\Delta_r S_1^0}{RT}\right)$$

AN : $K_1^0 = 3,3 \times 10^{73}$
- A l'équilibre : $Q_{r,eq} = K_1^0 \Rightarrow \frac{P^0}{P_{\text{O}_2,eq}} = K_1^0 \Rightarrow P_{\text{O}_2,eq} = \frac{P^0}{K_1^0}$

AN : $P_{\text{O}_2,eq} = 3,1 \times 10^{-74} \text{ bar}$
- $$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K_1^0}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2,eq}}{P_{\text{O}_2}}\right)$$

avec $P_{\text{O}_2,eq} = 3,1 \times 10^{-74} \text{ bar}$ et $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$

$\Rightarrow \Delta_r G < 0$: le système évolue dans le sens direct, celui de la formation de $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$, qui est donc plus stable que $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ à 300 K
- On peut supposer que la réaction (1) d'oxydation de $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ en $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ est particulièrement lente (aspect cinétique de la réaction)

Exercice 2 : Stockage du dioxyde de carbone dans les océans

- A l'équilibre : $K_1^0 = Q_{r,eq} \Rightarrow K_1^0 = \frac{a(\text{CO}_2(aq))_{eq}}{a(\text{CO}_2(g))_{eq}} = \frac{[\text{CO}_2(aq)]_{eq}/C^0}{P(\text{CO}_2)_{eq}/P^0} \Rightarrow [\text{CO}_2(aq)]_{eq} = P(\text{CO}_2)_{eq} K_1^0 C^0 / P^0$

A 298LK, $K_1^0 = 3,39 \times 10^{-2} \Rightarrow [\text{CO}_2(aq)]_{eq} = 1,36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0 = -RT \ln K_1^0 \Rightarrow \ln K_1^0 = \frac{\Delta_r S_1^0}{R} - \frac{\Delta_r H_1^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

Par identification avec l'équation de la droite donnée $\ln K_1^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient : $-\frac{\Delta_r H_1^0}{R} = 2627$ et $\frac{\Delta_r S_1^0}{R} = -12,2$

Ce qui donne : $\Delta_r H_1^0 = -21,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_1^0 = -101 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $\Delta_r S_1^0 < 0$ ce qui est cohérent avec une diminution du désordre une molécule de gaz étant transformé en une molécule de liquide par la réaction (1).
- $\Delta_r H_1^0 = 21,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, la réaction est donc exothermique, et l'enthalpie du produit $\text{CO}_2(aq)$ est plus faible que celle du réactif $\text{CO}_2(g)$, le dioxyde de carbone étant stabilisé dans l'eau par liaison hydrogène mais aussi par les interactions de Van der Waals de type Debye et London (le dioxyde de carbone étant une molécule apolaire).

Exercice 3 : Etude d'un équilibre en phase gazeuse

$$1. Q_{r,i} = \frac{a_{CO(g),i} \times (a_{H_2(g),i})^3}{a_{CH_4(g),i} \times a_{H_2O(g),i}} = \frac{p_{CO(g),i} \times (p_{H_2(g),i})^3}{p_{CH_4(g),i} \times p_{H_2O(g),i} \times (p^0)^2} = \frac{n_{CO(g),i} \times (n_{H_2(g),i})^3}{n_{CH_4(g),i} \times n_{H_2O(g),i} \times n_{tot,i}^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2$$

AN : $Q_{r,i} = 1,56$

2. $Q_{r,i} \neq K^0$: le système n'est pas à l'équilibre

3. Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.

$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0}\right) < 0$: le système évolue dans le sens direct, celui de la formation de monoxyde de carbone et de dihydrogène.

$$4. \text{ A l'équilibre : } Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{n_{CO(g),eq} \times (n_{H_2(g),eq})^3}{n_{CH_4(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq} \times n_{tot,eq}^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0 \Rightarrow \frac{\xi_{eq} \times \xi_{eq}^3}{(10 - \xi_{eq}) \times (10 - \xi_{eq}) \times (20 + 2\xi_{eq})^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0$$

$$\Rightarrow \frac{\xi_{eq}^4}{(10 - \xi_{eq})^2 \times 4 \times (10 + \xi_{eq})^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0 \Rightarrow \frac{\xi_{eq}^4}{4 \times [(10 - \xi_{eq}) \times (10 + \xi_{eq})]^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0$$

$$\Rightarrow \frac{\xi_{eq}^4}{4 \times [100 - \xi_{eq}^2]^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0$$

On pose $X = \xi_{eq}^2 \Rightarrow \frac{25X^2}{[100 - X]^2} = 15 \Rightarrow \frac{25X^2}{10^4 - 200X + X^2} = 15 \Rightarrow 10X^2 + 3000X - 15 \times 10^4 = 0$ ce qui donne une équation du second degré à résoudre

La résolution donne : $\xi_{eq} = 6,6 \text{ mol}$

Etat final : $n_{CO(g),eq} = 6,6 \text{ mol}$ $n_{H_2(g),eq} = 19,8 \text{ mol}$ $n_{CH_4(g),eq} = n_{H_2O(g),eq} = 3,4 \text{ mol}$

Exercice 4 : Synthèse du carbamate d'ammonium

$$1. \Delta_r G_i = RT \ln \left(\frac{Q_{r,i}}{K^0}\right) \quad \text{avec } Q_{r,i} = \frac{a_{H_2NCOONH_4(s),i}}{a_{NH_3(g),i} \times a_{CO_2(g),i}} = \frac{1}{\left(\frac{p_{NH_3,i}}{p^0}\right)^2 \left(\frac{p_{CO_2,i}}{p^0}\right)} = \frac{(p^0)^3}{p_{NH_3,i}^2 p_{CO_2,i}}$$

La loi des gaz parfait donne : $p_{NH_3,i} = \frac{n_{NH_3,i} RT}{V}$ AN : $p_{NH_3,i} = 8,3 \text{ bar}$

Le mélange initial est stœchiométrique en ammoniac et dioxyde de carbone :

$$n_{CO_2,i} = \frac{n_{NH_3,i}}{2} \Rightarrow \text{d'après la loi des GP (T et V étant constants) : } p_{CO_2,i} = \frac{p_{NH_3,i}}{2} \quad \text{AN : } p_{CO_2,i} = 4,2 \text{ bar}$$

$\Rightarrow \Delta_r G_i = -5,1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$: le système chimique évolue dans le sens direct

$$2. \text{ A l'équilibre : } K^0 = Q_{r,eq} = \frac{(p^0)^3}{p_{NH_3,eq}^2 p_{CO_2,eq}} \quad \text{avec : } p_{CO_2,eq} = \frac{p_{NH_3,eq}}{2}$$

$$\text{On obtient : } K^0 = Q_{r,eq} = \frac{(p^0)^3}{p_{NH_3,eq}^2 \times \frac{p_{NH_3,eq}}{2}} = 2 \left(\frac{p^0}{p_{NH_3,eq}}\right)^3 \Rightarrow \frac{p^0}{p_{NH_3,eq}} = \left(\frac{K^0}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow p_{NH_3,eq} = p^0 \times \left(\frac{K^0}{2}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

AN : $p_{NH_3,eq} = 5,0 \text{ bar}$ et donc $p_{CO_2,eq} = 2,5 \text{ bar}$

La loi des gaz parfait appliquée pour chacun des gaz nous donne alors les quantités de matière :

$$n_{NH_3,eq} = 1,2 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{CO_2,eq} = 0,6 \text{ mol}$$

Un tableau d'avancement donne alors : $n_{H_2NCOONH_4(s),eq} = 0,4 \text{ mol}$

3. L'état final étant un état d'équilibre : $\Delta_r G_f = 0$

Exercice 5 : Synthèse du diode

1. Initialement : $p_i = p(HI)_i = \frac{n_{HI,i}RT}{V}$ AN : $p_i = 25 \times 10^5 \text{ Pa} = 25 \text{ bar}$

A l'état final d'équilibre :

Un tableau d'avancement montre que : $n_{I_2,eq} = n_{H_2,eq} = \xi_{eq} = \frac{n_{HI,i} - n_{HI,eq}}{2}$

La loi des GP, T et V étant constants, donne : $p(I_2)_{eq} = p(H_2)_{eq} = \frac{p(HI)_i - p(HI)_{eq}}{2}$

La pression totale s'écrit (loi de Dalton) :

$$p_{tot} = p(HI)_{eq} + p(I_2)_{eq} + p(H_2)_{eq} = p(HI)_{eq} + 2 \times \frac{p(HI)_i - p(HI)_{eq}}{2} = p(HI)_i = p_i = 25 \text{ bar}$$

2. $K_1^0 = Q_{r,eq} = \frac{a_{I_2,eq} \times a_{H_2,eq}}{a_{HI,eq}^2} = \frac{p(I_2)_{eq} \times p(H_2)_{eq}}{p(HI)_{eq}^2}$

Or d'après la question précédente :

$$p(H_2)_{eq} = p(I_2)_{eq} = 3,10 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p(HI)_{eq} = p(HI)_i - 2 \times p(H_2)_{eq} = p_{tot} - 2 \times p(H_2)_{eq} = 18,8 \text{ bar}$$

AN : $K_1^0 = 0,027$

3. Le coefficient de dissociation de HI s'écrit : $\tau = \frac{n_{HI,dissocié,eq}}{n_{HI,i}} = \frac{2\xi_{eq}}{n_{HI,i}} = \frac{2p(H_2)_{eq}}{p(HI)_i} = \frac{2p(H_2)_{eq}}{p_{tot}}$ (en utilisant la loi des GP, T et V étant constants)

AN : $\tau = 0,248$

4. $Q_{r,i} = \frac{p(I_2)_i \times p(H_2)_i}{p(HI)_i^2} = \frac{n_{I_2,i} \times n_{H_2,i}}{n_{HI,i}^2}$

AN : $Q_{r,i} = 0,25 > K_1^0$: le système chimique n'est donc pas à l'équilibre et évolue dans le sens inverse, celui de formation de HI_(g).

5. Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$K_2^0 < K_1^0$ alors que : $T_2 < T_1$ On en déduit : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$

Voir cours, l'intégration de la relation de Van't Hoff donne : $\ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$

$$\Rightarrow \Delta_r H^0 = \frac{R \ln \left(\frac{K_2^0}{K_1^0} \right)}{-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}} \quad \text{AN : } \Delta_r H^0 = 9,4 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{reaction endothermique}$$

6. $\Delta_r G_1^0 = -RT_1 \ln(K_1^0) = \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0$ en se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

$$\Rightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T_1} + R \ln(K_1^0) \quad \text{AN : } \Delta_r S^0 = -19,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : il est attendu que la valeur de l'entropie standard de réaction soit proche de zéro dans la mesure où la le désordre crée par la réaction est proche de zéro (2 molécules de gaz donnent deux autres molécules de gaz)

Exercice 6 : Etude thermodynamique de la méthanisation

6. a. $\Delta_r H_1^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})) - 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))$
 AN : $\Delta_r H_1^0 = 77,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = S_m^0(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) + 2S_m^0(\text{H}_2(\text{g})) + S_m^0(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) - S_m^0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})) - 2S_m^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))$$

AN : $\Delta_r S_1^0 = 117,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_1^0 > 0$ ce qui est prévisible car on crée du désordre en formant deux molécules de dihydrogène en phase gaz.

b. $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0$ AN : $\Delta_r G_1^0 = 40,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. a. $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln(Q_{r,1})$ avec $Q_{r,1} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} \times a_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} \times a_{\text{H}_2(\text{g})}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^2 \times a_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})}} = a_{\text{H}_2(\text{g})}^2 = \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{P^0}\right)^2$

$$\Rightarrow \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + 2RT \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{P^0}\right) \Rightarrow \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 - 2RT \ln P^0 + 2RT \ln p_{\text{H}_2} = \Delta_r G_1^0 - 2RT \ln P^0 + 2RT \ln 10 \times \log p_{\text{H}_2}$$

De la même manière, on trouve :

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 - 3RT \ln P^0 + 3RT \ln 10 \times \log p_{\text{H}_2}$$

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0 - 2RT \ln P^0 + 2RT \ln 10 \times \log p_{\text{H}_2}$$

$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_2^0 + 4RT \ln P^0 - 4RT \ln 10 \times \log p_{\text{H}_2}$$

b. Les courbes sont obtenues en traçant $\Delta_r G_i$ en fonction de $\log p_{\text{H}_2}$ (avec une échelle logarithmique pour l'abscisse).

La courbe c est la seule à pente négative, elle correspond au tracé de $\Delta_r G_4$ en fonction de $\log p_{\text{H}_2}$

La courbe b n'est parallèle à aucune autre, elle correspond au tracé de $\Delta_r G_2$ en fonction de $\log p_{\text{H}_2}$

$\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_3^0$: la courbe d correspond au tracé de $\Delta_r G_1$ en fonction de $\log p_{\text{H}_2}$ et la courbe a correspond au tracé de $\Delta_r G_3$ en fonction de $\log p_{\text{H}_2}$

c. Le signe de $\Delta_r G$ nous renseigne sur le sens d'évolution spontanée d'un système chimique d'où l'intérêt de la droite horizontale.

8. Il faut que : $\Delta_r G_i < 0$ pour chacune des réactions. Par lecture graphique : $10^{-6} \text{ bar} \leq p(\text{H}_2) \leq 5 \times 10^{-5} \text{ bar}$

