

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

Exercice 1 : Etude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

- $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = \Delta_f H^0(\text{glucose}) + \Delta_f H^0(\text{fructose}) - \Delta_f H^0(\text{saccharose}) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))$
AN : $\Delta_r H^0 = -26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $K^0(293\text{K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^0 + T\Delta_r S^0}{RT}\right)$ AN : $K^0(293\text{K}) = 7,6 \times 10^4$
- Augmentation de température : $T' > T = 293\text{K}$
A l'état initial : $Q_{EI} = K^0(293\text{K})$ A l'état perturbé : $Q_{EP} = Q_{EI}$ (composition constante)
 $\Delta_r G_{EP} = RT \ln\left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')}\right) = RT \ln\left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T')}\right) = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{K^0(T')}\right)$
Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$
Or ici : $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K^0(T') < K^0(T)$
On en déduit : $\Delta_r G_{EP} > 0$, le système évolue dans le **sens indirect**, celui de la formation du saccharose.

Exercice 2 : Décomposition du monoxyde de carbone

- $v = X - Y$
 $X : T, P, x_{\text{CO},eq}, x_{\text{H}_2\text{O},eq}, x_{\text{CO}_2,eq}, x_{\text{H}_2,eq} \quad X = 6$
 $Y : x_{\text{CO},eq} + x_{\text{H}_2\text{O},eq} + x_{\text{CO}_2,eq} + x_{\text{H}_2,eq} = 1$
 $K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{\text{CO}_2(g),eq} \times a_{\text{H}_2(g),eq}}{a_{\text{CO}(g),eq} \times a_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{p_{\text{CO}_2(g),eq} \times p_{\text{H}_2(g),eq}}{p_{\text{CO}(g),eq} \times p_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{x_{\text{CO}_2(g),eq} \times x_{\text{H}_2(g),eq}}{x_{\text{CO}(g),eq} \times x_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}}$
Donc $Y = 2$
La variance vaut donc : $v = 4$
- $DDL = v - k$
En partant initialement d'un mélange stoechiométrique en monoxyde de carbone et eau, un TA montre que :
 $x_{\text{CO}_2(g),eq} = x_{\text{H}_2(g),eq}$ et $x_{\text{CO}(g),eq} = x_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}$
Par ailleurs T et P sont fixées, on a donc : $k = 4 \Rightarrow \mathbf{DDL = 0}$: le système chimique ainsi défini est entièrement déterminé à l'équilibre et n'a plus aucun de degré de liberté.
- $K^0(1100\text{K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^0 + T\Delta_r S^0}{RT}\right)$
Avec $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ et $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0$
AN : $\Delta_r H^0 = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0 = -42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K^0(1100\text{K}) = 0,57$
- En supposant que l'état final est un état d'équilibre :
A l'équilibre : $K^0 = Q_{req} = \frac{x_{\text{CO}_2(g),eq} \times x_{\text{H}_2(g),eq}}{x_{\text{CO}(g),eq} \times x_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{n_{\text{CO}_2(g),eq} \times n_{\text{H}_2(g),eq}}{n_{\text{CO}(g),eq} \times n_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{\xi_{eq} \times \xi_{eq}}{(0,100 - \xi_{eq}) \times (0,100 - \xi_{eq})} = \left(\frac{\xi_{eq}}{0,100 - \xi_{eq}}\right)^2$
 $\Rightarrow \sqrt{K^0} = \frac{\xi_{eq}}{0,100 - \xi_{eq}} \Rightarrow (0,100 - \xi_{eq}) \times \sqrt{K^0} = \xi_{eq} \Rightarrow \xi_{eq} = \frac{0,100 \times \sqrt{K^0}}{1 + \sqrt{K^0}}$ AN : $\xi_{eq} = 0,043 \text{ mol}$
 $\xi_{eq} < 0,100 \text{ mol}$ donc l'hypothèse de l'équilibre à l'état final est bien validé.
EF : $n_{\text{CO}_2(g),eq} = n_{\text{H}_2(g),eq} = 0,043 \text{ mol}$ $n_{\text{CO}(g),eq} = n_{\text{H}_2\text{O}(g),eq} = 0,057 \text{ mol}$
- EI = état d'équilibre précédent : $Q_{EI} = K^0(1100\text{K})$
EP suite à l'ajout seul de monoxyde de carbone : $Q_{EP} = \frac{n_{\text{CO}_2(g),eq} \times n_{\text{H}_2(g),eq}}{n_{\text{CO}(g)} \times n_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} < Q_{EI} = K^0(1100\text{K})$
On en déduit : $\Delta_r G_{EP} = RT \ln\left(\frac{Q_{EP}}{K^0(1100\text{K})}\right) < 0$: le système évolue dans le **sens direct**, celui de consommation de monoxyde de carbone
- Influence d'une élévation de T à P cste :
Augmentation de température : $T' > T = 1100\text{K}$
A l'état initial : $Q_{EI} = K^0(1100\text{K})$ A l'état perturbé : $Q_{EP} = Q_{EI}$ (composition constante)
 $\Delta_r G_{EP} = RT \ln\left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')}\right) = RT \ln\left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T')}\right) = RT \ln\left(\frac{K^0(T)}{K^0(T')}\right)$
Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$
Or ici : $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K^0(T') < K^0(T)$

On en déduit : $\Delta_r G_{EP} > 0$, le système évolue dans le **sens indirect**, celui de la formation du monoxyde de carbone.

Influence d'une élévation de P à T cste :

$$Q_{EP} = \frac{n_{CO_2(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq}}{n_{CO(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq}} = Q_{EI} = K^0(1100K) \text{ indépendant de P qui n'est pas un facteur d'équilibre}$$

Donc une élévation de P à T cste n'influe pas sur le système chimique qui **reste à l'équilibre initial**

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

$$1. \quad Q_{ri} = \frac{a_{Cl_2O(g),i} \times a_{H_2O(g),i}}{a_{HClO(g),i}^2} = \frac{p_{Cl_2O(g),i} \times p_{H_2O(g),i}}{p_{HClO(g),i}^2} = 0 \text{ car seul HClO est présent initialement}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{EI} = RT \ln \left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T)} \right) < 0 : \text{le système chimique évolue dans le } \mathbf{sens\ direct}$$

$$\text{A l'équilibre (avec un TA) : } K^0(T) = Q_{req} = \frac{p_{Cl_2O(g),eq} \times p_{H_2O(g),eq}}{p_{HClO(g),eq}^2} = \frac{n_{Cl_2O(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq}}{n_{HClO(g),eq}^2} = \frac{\xi_{eq} \times \xi_{eq}}{(n_0 - 2\xi_{eq})^2} = \left(\frac{\xi_{eq}}{n_0 - 2\xi_{eq}} \right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{\xi_{eq}}{n_0 - 2\xi_{eq}} = \sqrt{K^0} \Rightarrow \xi_{eq} = \frac{n_0 \times \sqrt{K^0}}{1 + 2\sqrt{K^0}} \quad \text{avec } n_0 = \frac{p_{HClO(g),i} V}{RT}$$

$$\text{AN (V=10L) : } n_0 = 0,024 \text{ mol} \quad \xi_{eq} = \mathbf{0,011 \text{ mol}}$$

$$\text{EF : } n_{HClO(g),eq} = \mathbf{3,2 \times 10^{-3} \text{ mol}} \quad n_{Cl_2O(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq} = \mathbf{0,011 \text{ mol}}$$

$$2. \quad \text{Augmentation de température : } T' > T = 298K$$

$$\text{A l'état initial : } Q_{EI} = K^0(298K) \quad \text{A l'état perturbé : } Q_{EP} = Q_{EI} \quad (\text{composition constante})$$

$$\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{K^0(T')} \right)$$

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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = T \Delta_r S^0 - RT \ln K^0 \quad \text{avec } \Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0$$

$$\text{AN : } \Delta_r S^0 = \mathbf{-18,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad \Delta_r H^0 = \mathbf{-11,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{Or ici : } \Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K^0(T') < K^0(T)$$

On en déduit : $\Delta_r G_{EP} > 0$, le système évolue dans le **sens inverse**, celui de la formation de HClO(g).

Il faut donc conserver l'eau de Javel à température ambiante plutôt qu'à froid pour limiter sa décomposition

$$3. \quad \sum_{i,gaz} \nu_i = 0, \text{ donc la pression n'est pas un facteur d'équilibre, et une augmentation de pression n'a aucune influence : le système chimique } \mathbf{reste \ à \ l'équilibre \ initial} \text{ et n'évolue pas.}$$

Exercice 4 : Décomposition thermique de la sidérite

$$1. \quad \nu = X - Y$$

$$X : T, P, X_{FeCO_3(s),eq}, X_{FeO(s),eq}, X_{CO_2,eq} \quad X = 5$$

$$Y : X_{FeCO_3(s),eq}=1, X_{FeO(s),eq}=1, X_{CO_2,eq}=1 \quad (\text{seuls dans leur phase})$$

$$K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{CO_2(g),eq} \times a_{FeO(s),eq}}{a_{FeCO_3(s),eq}} = a_{CO_2(g),eq} = \frac{p_{CO_2(g),eq}}{p^0} = \frac{p_{eq}}{p^0}$$

$$\text{Donc } Y = 4$$

La variance vaut donc : $\nu = 1$: équilibre monovariant (risque de rupture d'équilibre)

$$2. \quad \text{A l'équilibre : } K^0(T) = Q_{req} = \frac{p_{eq}}{p^0} \Rightarrow p_{eq} = p^0 K^0 \quad \text{AN : } \mathbf{p_{eq} = 1,83 \text{ bar}}$$

$$3. \quad \mathbf{a.} \quad \text{En considérant une } \mathbf{augmentation \ de \ température}, \text{ à pression et composition constantes : } T' > T = 500K$$

$$\text{A l'état initial : } Q_{EI} = K^0(500K) \quad \text{A l'état perturbé : } Q_{EP} = Q_{EI} \quad (\text{composition constante})$$

$$\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{K^0(T')} \right)$$

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

$$\Delta_r H^0 = \mathbf{87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{Or ici : } \Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow K^0(T') > K^0(T)$$

On en déduit : $\Delta_r G_{EP} < 0$, le système évolue dans le **sens direct**, celui de la formation de FeO(s).

De la même manière : une **augmentation de température** entraîne une évolution du système dans le **sens inverse**

La variance étant égal à 1, on aura forcément **une rupture d'équilibre** en modifiant la température et en maintenant la pression fixée à la pression initiale d'équilibre.

b. La variance étant égale à 1, si on modifie la pression en maintenant la température constante, on aura une **rupture d'équilibre**

$$\text{A l'état initial : } Q_{EI} = K^0(500K) = \frac{P_{eq}}{P^0}$$

$$\text{A l'état perturbé : } Q_{EP} = \frac{P'}{P^0}$$

$$\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T)} \right) = RT \ln \left(\frac{P'}{P_{eq}} \right)$$

Si $P' > P_{eq}$: $\Delta_r G_{EP} > 0$, le système évolue dans le sens indirect jusqu'à consommation totale des réactifs ou du réactif limitant ($\text{FeO}_{(s)}$ ou $\text{CO}_{2(g)}$). A l'état final, on aura $\text{FeCO}_{3(s)}$ (ainsi que $\text{FeO}_{(s)}$ ou $\text{CO}_{2(g)}$ si l'un de ses réactifs est en excès)

Si $P' < P_{eq}$: $\Delta_r G_{EP} < 0$, le système évolue dans le sens direct jusqu'à consommation totale de $\text{FeCO}_{3(s)}$. A l'état final, on aura $\text{FeO}_{(s)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$.

c. Influence d'un ajout de $\text{FeCO}_{3(s)}$: $\text{FeCO}_{3(s)}$ étant seul dans sa phase, un ajout de celui-ci n'aura **aucune influence sur l'équilibre** ($Q_{EP} = Q_{EI} \Rightarrow \Delta_r G_{EP} = 0$)

Influence d'un ajout de $\text{CO}_{2(g)}$: si la pression et la température sont fixées à celles de l'équilibre initial, d'après ci-dessus, un ajout de celui-ci n'aura **aucune influence sur l'équilibre** ($Q_{EP} = Q_{EI} \Rightarrow \Delta_r G_{EP} = 0$) (le système va alors modifier son volume, si on applique la loi des gaz parfait)

4. Initialement : $Q_{EI} = 0 \Rightarrow \Delta_r G_{EI} < 0$, le système évolue dans le sens direct

Hypothèse : état final = état d'équilibre :

$$K^0 = Q_{req} = \frac{P_{eq}}{P^0} \Rightarrow P_{eq} = K^0 P^0 \Rightarrow P_{eq} = 1,83 \text{ bar} = p_{\text{CO}_2,eq} = \frac{n_{\text{CO}_2,eq} RT}{V} \Rightarrow n_{\text{CO}_2,eq} = \frac{p_{\text{CO}_2,eq} V}{RT}$$

$$\text{AN : } n_{\text{CO}_2,eq} = 0,44 \text{ mol}$$

Cas où $n = 0,80 \text{ mol}$:

$$\text{Un TA donne à l'état final : } n_{\text{CO}_2,eq} = n_{\text{FeO},eq} = 0,44 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{FeCO}_3,eq} = 0,56 \text{ mol}$$

L'hypothèse de l'état d'équilibre est validée.

Cas où $n = 0,10 \text{ mol}$:

La valeur de $n_{\text{FeCO}_3,eq}$ serait négative. L'hypothèse de l'équilibre n'est pas validée. Il y a donc rupture d'équilibre : $\text{FeCO}_{3(s)}$ est entièrement consommé. La transformation est totale : $\xi_f = \xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$

$$\text{A l'état final : } n_{\text{CO}_2,f} = n_{\text{FeO},f} = 0,10 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{FeCO}_3,f} = 0 \text{ mol}$$