

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

Dans chacun des exercices : on se place, dans l'approximation d'Ellingham et on considère tous les gaz comme parfaits (la constante des gaz parfait étant $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Exercice 1 : Captation du CO_2 au sein d'un recycleur

Données :

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1 C : 12,0 O : 16,0 Ca : 40,1

Données thermodynamiques à 298 K :

$\Delta_f H^\circ$ enthalpie standard de formation du constituant

S_m° entropie molaire standard du constituant

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{Ca}(\text{CO}_3)(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 395,5	- 986,2	- 1206,9	- 285,8
$S_m^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	213	83,4	92,9	69,9

Un recycleur dans un scaphandre (utilisé pour la plongée sous-marine) vise à réutiliser les gaz expirés par le plongeur. Le recycleur capte une partie du dioxyde de carbone qui s'accumulerait au fil des expirations dans le circuit grâce à un filtre à chaux sodée, et contrôle la composition du mélange de gaz que respire le plongeur (Figure 1).

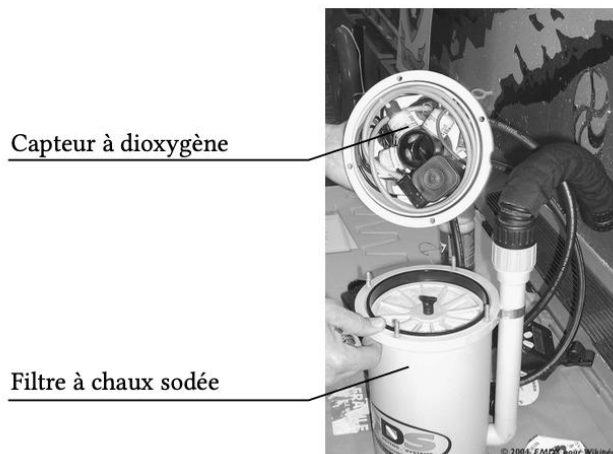


Figure 1 : cartouche-filtrante de dioxyde de carbone (CO_2) d'un scaphandre-recycleur "Inspiration" montrant les trois capteurs de niveau de dioxygène (O_2).

Le recycleur est un cylindre contenant de la chaux sodée : des granulats constitués d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, d'eau, et d'hydroxyde de sodium NaOH – ce dernier faisant office de catalyseur. La composition en masse des granulats est la suivante : hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, environ 80 % ; eau, 10 à 20 % ; hydroxyde de sodium NaOH , 3 à 4 %.

Le dioxyde de carbone diffuse au travers des porosités des granulats, au sein desquelles on considérera qu'il se produit la réaction (R) suivante :



Cette réaction n'est possible qu'en présence d'eau, d'où le fait que cette dernière apparaisse dans la composition initiale de la chaux sodée.

1. Le calcium se trouve dans la quatrième période et la deuxième colonne du tableau périodiques. En déduire la configuration électronique de valence de l'atome de calcium dans son état fondamental, ainsi que la charge de l'ion calcium le plus communément formé.
2. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction (R) à 298 K. Commenter.
3. Exprimer puis calculer l'entropie standard de la réaction (R) à 298 K. Commenter.
4. En déduire une valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction (R), à 298 K. Commenter.

Dans un cours de plongée niveau 4, on trouve la mention suivante : « l'air chaud et humide [du recycleur] est vraiment plus agréable (effet "chaux sodée") comparé à l'air froid et sec du circuit ouvert [plongée en bouteille classique] ».

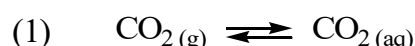
5. À partir des réponses précédentes, justifier chacun des deux points soulignés.
6. Afin d'évaluer la possibilité d'utiliser le recycleur lors d'une plongée en eau froide, déterminer une valeur numérique de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (R) à 278 K. Conclure.

Le filtre à chaux sodée est ensuite étudié en fonctionnement dans un scaphandre lors d'une plongée en eau tempérée, à 298K. Le plongeur produit $1,6 \text{ L min}^{-1}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$ à une pression de 1,0 bar.

7. Estimer la durée d'utilisation d'un filtre contenant 2,5 kg de granulats, dont la composition correspond à celle donnée en début de partie.

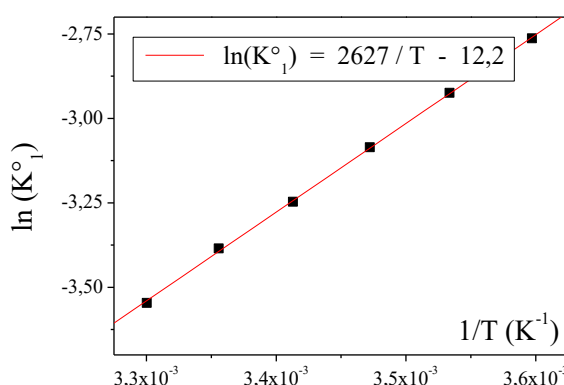
Exercice 2 : Stockage du dioxyde de carbone dans les océans

Les océans recouvrent plus des deux tiers de la surface de la Terre ce qui leur permet d'être un réservoir de carbone important à l'échelle de la planète malgré la relativement faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. La réaction (1) de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau a pour équation :



Cette réaction a pour constante d'équilibre K°_1 . La valeur de la constante K°_1 a été déterminée pour différentes températures, les résultats sont rassemblés ci-dessous.

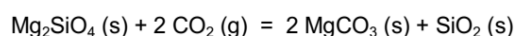
T (K)	K°_1
278	$6,31 \times 10^{-2}$
283	$5,37 \times 10^{-2}$
288	$4,57 \times 10^{-2}$
293	$3,89 \times 10^{-2}$
298	$3,39 \times 10^{-2}$
303	$2,89 \times 10^{-2}$



1. La pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre atteint aujourd'hui la valeur de 400 ppm, c'est-à-dire 400×10^{-6} bar. Déterminer l'expression puis donner la valeur de la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ pour une pression partielle en dioxyde de carbone gazeux $P(\text{CO}_2) = 400 \times 10^{-6}$ bar et une température de 298 K.
2. Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_1$ de la réaction (1). Commenter l'ordre de grandeur obtenu en expliquant quelles sont les interactions physicochimiques qui interviennent lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

Exercice 3 : Stockage du dioxyde de carbone dans les roches basaltiques

Une autre méthode de stockage du dioxyde de carbone est le procédé CarbFix qui consiste à séquestrer du dioxyde de carbone par réaction avec des roches basaltiques. Ainsi avec la forstérite, la transformation modélisée par la réaction (2) a lieu :



On donne l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction : $\Delta_r H^\circ_2 = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ_2 = -348 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

1. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) $\Delta_r G^\circ_2$, en fonction de la température T , dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
2. Sachant que les solides sont seuls dans leur phase et incompressibles, établir une expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G_2$ du système siège de la réaction (2) en fonction de la température T , de la pression partielle en dioxyde de carbone p_{CO_2} , de la constante des gaz parfaits R et de la pression standard $P^0 = 1,0 \text{ bar}$.

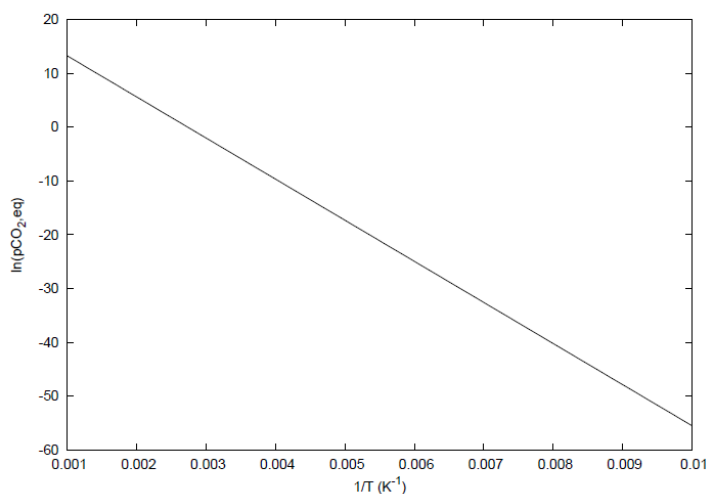
3. La courbe ci-dessous représente $\ln(p_{\text{CO}_2,eq})$, où $p_{\text{CO}_2,eq}$ est la pression partielle (en bar) en dioxyde de carbone à l'équilibre de la réaction (2), en fonction de l'inverse de la température.

a. Par le calcul, prévoir l'équation de la courbe représentée ci-contre.

b. On envisage de séquestrer le dioxyde de carbone sous une pression partielle en dioxyde de carbone constante et égale à $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4} \text{ bar}$

- Par le calcul, déterminer dans quelle gamme de température T , la réaction (2) évolue favorablement dans le but d'une séquestration du dioxyde de carbone.

- Confirmer votre résultat par lecture graphique.



4. On considère une enceinte initialement vide dans laquelle on introduit du dioxyde de carbone gazeux. Au cours de la transformation, la pression est alors supposée constante et égale à 10^{-4} bar . La température de l'enceinte est fixée à $T = 245 \text{ K}$. $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(s)$ est introduit en excès. Dans quel sens évolue le système ? L'état final peut-il être un état d'équilibre ? Déterminer alors les espèces chimiques présentes à l'état final. Aucun calcul de quantité de matière n'est attendu pour cette question.

Exercice 4 : Etude thermodynamique de la méthanisation

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	$\text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-285,6	0,0	-285,6	-486,0	-277,6
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	70,0	130,7	70,0	86,6	160,7

La production de méthane repose en particulier sur les réactions listées dans le tableau ci-dessous. Ces réactions sont assurées par des enzymes mais seuls les aspects thermodynamiques sont étudiés ici. L'utilisation d'enzymes impose de contrôler la température du méthaniseur : on la prend constante et égale à 313 K. Le dihydrogène joue un rôle particulier puisqu'il est produit par certaines réactions et consommé par d'autres. L'objectif de cette partie est de montrer qu'il n'est possible de produire du méthane que dans une certaine gamme de pression partielle en dihydrogène.

	Réaction	$\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ à 313 K
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	à déterminer
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	+71,67
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = 2 \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	+48,10
4	$4 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	-135,6

- Mettre en évidence l'effet catalytique des enzymes en représentant le profil réactionnel d'une réaction modèle se déroulant avec et sans enzyme. Préciser si les enzymes ont une influence sur les caractéristiques thermodynamiques de la réaction.
- On étudie la réaction 1 qui produit des ions éthanoate à partir d'éthanol.
 - À partir des données, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à la réaction 1. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
 - En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction 1 se déroulant à 313 K.
- On souhaite étudier uniquement l'influence de la pression partielle en dihydrogène p_{H_2} sur les équilibres précédents. On considère que les autres espèces chimiques ont une activité égale à 1. On utilise alors la représentation dans la figure ci-dessous

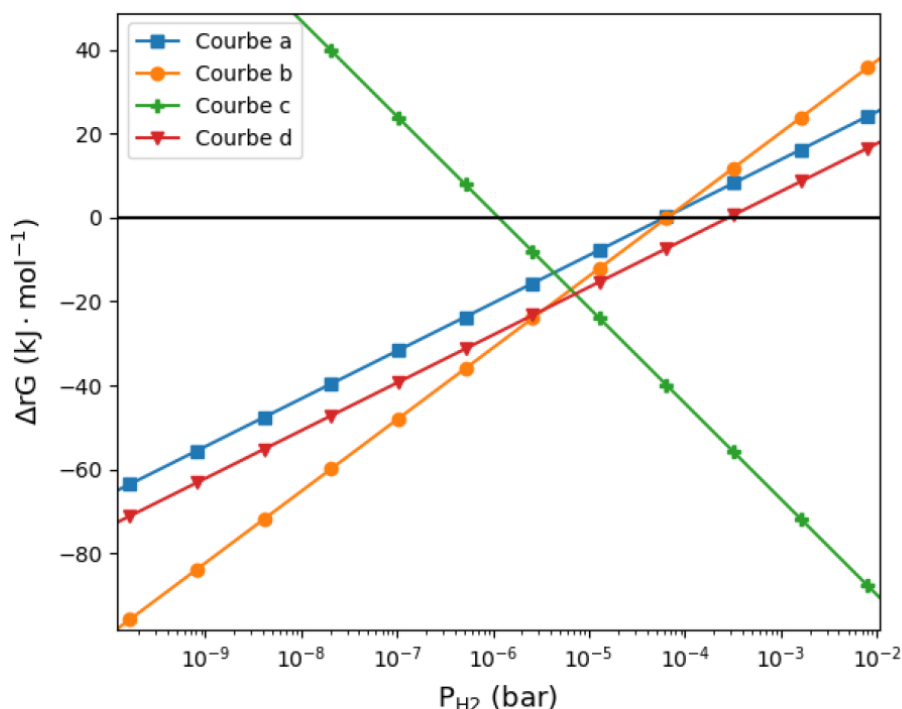


Figure 1 -- Évolution de l'enthalpie libre des réactions 1, 2, 3 et 4 en fonction de la pression partielle en dihydrogène, les activités des autres constituants étant fixées à 1.

- Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_i$, pour les réactions 1 à 4 en fonction de p_{H_2} , T , R , P^0 et de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_i^0$ de la réaction correspondante.
- Attribuer les différentes droites obliques du diagramme donné en figure 1 aux équations précédentes.
- Préciser l'utilité et la signification de la droite horizontale.

Pour que la méthanisation puisse avoir lieu et que le réacteur fonctionne en régime permanent, on considère qu'il faut imposer une pression partielle en dihydrogène telle que chacune des quatre réactions se produise dans le sens direct.

- Préciser l'intervalle de pression partielle en dihydrogène pour que le méthaniseur fonctionne en régime permanent.

Exercice 5 : Etude de la synthèse du dihydrogène gazeux

- Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse, d'équation suivante : $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3 H_2(g)$
- La réaction se déroule sous une pression totale constante, $P_{tot} = 10 \text{ bar}$.
- La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15.
- L'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température, $\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5,0 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

Données :

constituant	$CH_4(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ à 25°C	-74,8	0	-110,5	-241,8

- Exprimer puis calculer le quotient de réaction Q_r à l'instant initial.
- Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
- Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.
- Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.
Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.

Exercice 6 : Synthèse du diiode en phase gazeuse

On étudie l'équilibre en phase gazeuse : $2 \text{HI(g)} = \text{I}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ à la température $T=900\text{K}$. Dans un récipient vide de volume $V=6,00\text{L}$, on introduit $2,00\text{ mol}$ d'iodure d'hydrogène gazeux, HI(g) . A l'équilibre, la pression partielle en dihydrogène, notée $p(\text{H}_2)$ est égale à $3,10\text{ bar}$.

1. Calculer la pression initiale dans le récipient. Calculer la pression totale à l'équilibre, notée p_{tot} .
2. Exprimer la constante d'équilibre K_1^0 en fonction de $p(\text{H}_2)$ et de p_{tot} . Calculer sa valeur numérique.
3. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α de l'iodure d'hydrogène HI à l'équilibre.
4. Le mélange gazeux initial est désormais constitué par : $2,00\text{ mol}$ d'iodure d'hydrogène, $1,00\text{ mol}$ de dihydrogène et de $1,00\text{ mol}$ de diiode, tous à l'état gazeux. On a toujours $V = 6,00\text{ L}$ et $T_1 = 900\text{K}$. Le système est-il à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens évolue-t-il ?
5. On renouvelle l'expérience à une autre température $T_2 = 769\text{K}$. On trouve pour la constante d'équilibre $K_2^0 = 2,18 \cdot 10^{-2}$. Déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction. Calculer numériquement sa valeur.
6. Calculer la valeur de l'entropie standard de la réaction.