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

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

1. Configurations de valence :
$Ca : 4s^2$
Ion formé : Ca^{2+} (configuration électronique à l'état fondamental identique à celle du gaz noble le plus proche)

2. Loi de Hess : $\boxed{\Delta_r H° = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^o}$ $AN : \Delta_r H° = -111{,}0\ kJ.mol^{-1}$
La réaction est **exothermique**.

3. Entropie standard de réaction : $\boxed{\Delta_r S° = \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^o}$ $AN : \Delta_r S° = -133{,}6\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
La transformation **crée de l'ordre**.

4. Enthalpie libre standard de réaction :
$\boxed{\Delta_r G°(T) = \Delta_r H°(T) - T \cdot \Delta_r S°(T)}$ AN à $298\ K$: $\Delta_r G° = -70{,}2\ kJ.mol^{-1}$

Constante d'équilibre :
$$\boxed{K°(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°(T)}{RT}\right)}$$ AN à $298\ K$: $K° = 2{,}9.10^{12}$
La transformation est **quantitative** ou **quasi-totale**

5. La réaction permettant la captation de CO_2 est **exothermique** : il est normal que l'air passé par le recycleur soit **chaud**.
Cette réaction **produit de l'eau liquide** : il est normal que l'air passé par le recycleur soit **humide**.

6. Dans l'approximation d'Ellingham, pas de changement d'état entre 278 K et 298 K : $\Delta_r H°(T)$ est une constante de T. Loi de Van't Hoff : $\frac{dlnK°}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$
Après séparation des variables et intégration de $K°(278)$ à $K°(298)$:
$$\ln (K°(298)) - \ln (K°(278)) = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_{278}} - \frac{1}{T_{298}}\right)$$
AN : $\ln(K°(278)) = \ln(2{,}9.10^{12}) + \frac{111\times10^3}{8{,}314}\left(\frac{1}{278} - \frac{1}{298}\right) \Longrightarrow K°(278) = 7{,}3 \times 10^{13}$ (le recyclage reste efficace)

Autre méthode :
Dans l'approximation d'Ellingham :
$\Delta_r G°(T) = \Delta_r H°(T) - T \cdot \Delta_r S°(T) = \Delta_r H°(298) - T \cdot \Delta_r S°(298)$
$K°(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°(T)}{RT}\right)$; AN avec T = 278 K, $K°(T = 278\ K) = 7{,}6.10^{13}$

7. La durée d'utilisation du filtre est **limitée** par la consommation **complète de l'hydroxyde de calcium** dans la masse m de granulats du filtre.
On note n_i la quantité initiale d'hydroxyde de calcium :
$$\boxed{n_i = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(Ca(OH)_2)} = \frac{0{,}8 \cdot m}{M(Ca(OH)_2)}}$$ $AN : n_i = 27\ mol$

Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, une mole de CO_2 est produite pour chaque mole d'hydroxyde de calcium consommée.

Or la production de CO_2 en quantité de matière s'exprime comme : $\frac{n(produit)}{\Delta t} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T \cdot \Delta t}$
Avec $\frac{V}{\Delta t} = 16\ L.min^{-1}$
Et le filtre doit être changé lorsque : $n(produit) = n_i \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\Delta t = \frac{\Delta t}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot n_i}$ $AN : \Delta t = 4{,}2.10^2\ min \approx 7\ h$
En théorie, le filtre doit être changé au bout d'environ $7h$.

Exercice 2 : Stockage du dioxyde de carbone dans les océans

1. A l'équilibre : $K_1^0 = Q_{r,eq} \Rightarrow K_1^0 = \frac{a(CO_{2(aq)})_{eq}}{a(CO_{2(g)})_{eq}} = \frac{[CO_{2(aq)}]_{eq}/C^0}{P(CO_2)_{eq}/P^0} \Rightarrow [CO_{2(aq)}]_{eq} = P(CO_2)_{eq}K_1^0C^0/P^0$

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

2. $\Delta_r G^0{}_1 = \Delta_r H^0{}_1 - T\Delta_r S^0{}_1 = -RTlnK^0{}_1 \Rightarrow lnK^0{}_1 = \frac{\Delta_r S^0{}_1}{R} - \frac{\Delta_r H^0{}_1}{R} \times \frac{1}{T}$

Par identification avec l'équation de la droite donnée $lnK^0{}_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient : $-\frac{\Delta_r H^0{}_1}{R} = 2627$ et $\frac{\Delta_r S^0{}_1}{R} = -12{,}2$

Ce qui donne : $\boldsymbol{\Delta_r H^0{}_1 = -21{,}8\ kJ.mol^{-1}}$ et $\boldsymbol{\Delta_r S^0{}_1 = -101\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

- $\Delta_r S^0{}_1 < 0$ ce qui est cohérent avec une diminution du désordre une molécule de gaz étant transformé en une molécule de liquide par la réaction (1).
- $\Delta_r H^0{}_1 = 21{,}8\ kJ.mol^{-1} < 0$, la réaction est donc exothermique, et l'enthalpie du produit $CO_{2(aq)}$ est plus faible que celle du réactif $CO_{2(g)}$, 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 : Stockage du dioxyde de carbone dans les roches baslatiques

1. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H_2^0 = cste$ et $\Delta_r S_2^0 = cste$) :
$\boldsymbol{\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 = -127 \times 10^3 + 348\ T}$ où $\Delta_r G_2^0$ s'exprime en J.mol^{-1}.

2. Les activités des solides étant égales à 1, on a : $\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 + RTln(Q_2)$ où $Q_2 = \frac{1}{a_{CO_2}^2} = \left(\frac{P^0}{p_{CO_2}}\right)^2$

En utilisant le résultat de la question précédente, on obtient (en J.mol^{-1}) :

$$\boldsymbol{\Delta_r G_2 = -127 \times 10^3 + 348\ T - 2RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{P^0}\right)}$$

3. a. A l'équilibre : $\Delta_r G_2 = 0 \Rightarrow -127 \times 10^3 + 348\ T - 2RTln\left(\frac{p_{CO_{2,eq}}}{P^0}\right) = 0$

$$\Rightarrow ln\left(p_{CO_{2,eq}}\right) = ln(P^0) - \frac{127 \times 10^3 - 348\ T}{2RT}$$

$\boldsymbol{ln\left(p_{CO_{2,eq}}\right) = ln(P^0) + \frac{348}{2R} - \frac{127\times10^3}{2R} \times \frac{1}{T} = 20{,}9 - 7{,}64 \times 10^3 \times \frac{1}{T}}$ avec $p_{CO_{2,eq}}$ exprimée en bars.

b. - la réaction (2) évolue favorablement dans le but d'une séquestration du dioxyde de carbone si

$\Delta_r G_2 < 0 \Rightarrow -127 \times 10^3 + 348\ T - 2RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{P^0}\right) < 0 \Rightarrow 127 \times 10^3 + \left(-348\ + 2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{P^0}\right)\right)T > 0$

$\Rightarrow T < \frac{-127\times10^3}{-348+2Rln\left(\frac{p_{CO_2}}{P^0}\right)}$. L'A.N. donne : $\boldsymbol{T < 253\ K}$.

- la réaction (2) évolue favorablement dans le but d'une séquestration du dioxyde de carbone si $\Delta_r G_2 < 0$. Or $\Delta_r G_2 = RTln\left(\frac{Q_2}{K_2^0}\right) = RTln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO_{2,eq}}}\right) \Rightarrow p_{CO_{2,eq}} > p_{CO_2} = 10^{-4} bar$. Par lecture graphique, il faut donc que $T < 250\ K$, ce qui confirme le résultat obtenu à la question précédente.

b. Question à traiter après le chapitre suivant :
La variance du système chimique s'écrit : $v = X - Y$

X : T, P, $x_{Mg_2SiO_{4(s)}}, x_{MgCO_{3(s)}}, x_{SiO_{2(s)}}, x_{CO_{2(g)}}$
Y : équilibre, $x_{Mg_2SiO_{4(s)}} = 1$, $x_{MgCO_{3(s)}} = 1$, $x_{SiO_{2(s)}} = 1$, $x_{CO_{2(g)}} = 1$ (CO_2 est le seul gaz présent)

$v = 1$: le système est monovariant et deux paramètres intensifs sont fixés, la pression $P = p_{CO_2}$ et la température T. Il y a donc une rupture d'équilibre.

De plus, à $T = 245K < 253\,K$: $\Delta_r G_2 < 0$ donc l'**évolution du système chimique** a lieu dans le **sens direct jusqu'à consommation totale du réactif limitant, ici le dioxyde de carbone**. A l'état final, les espèces présentes dans l'enceinte sont donc : $Mg_2SiO_{4(s)}$, $MgCO_{3(s)}$, $SiO_{2(s)}$.

Exercice 4 : Etude thermodynamique de la méthanisation

2. **a.** $\Delta_r H_1^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = \Delta_f H^0(CH_3COO^-(aq)) + 2\Delta_f H^0(H_2(g)) + \Delta_f H^0(H_3O^+(aq)) - \Delta_f H^0(CH_3CH_2OH(aq)) - 2\Delta_f H^0(H_2O(liq))$
AN : $\boldsymbol{\Delta_r H_1^0 = 77{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{mi}^0$$
$$= S_m^0(CH_3COO^-(aq)) + 2S_m^0(H_2(g)) + S_m^0(H_3O^+(aq)) - S_m^0(CH_3CH_2OH(aq)) - 2S_m^0(H_2O(liq))$$
AN : $\boldsymbol{\Delta_r S_1^0 = 117{,}3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
$\Delta_r S_1^0 > 0$ ce qui est prévisible car on crée du désordre en formant deux molécules de dihydrogène en phase gaz.

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

3. **a.** $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RTln(Q_{r,1})$ avec $Q_{r,1} = \frac{a_{H3O^+(aq)} \times a_{CH3COO^-(aq)} \times a_{H2(g)}^2}{a_{H2O(l)}^2 \times a_{CH3CH2OH(aq)}} = a_{H2(g)}^2 = \left(\frac{p_{H_2}}{P^0}\right)^2$

$\Rightarrow \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + 2RTln\left(\frac{p_{H_2}}{P^0}\right) \Rightarrow \boldsymbol{\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 - 2RTlnP^0 + 2RTlnp_{H_2}}$
$\boldsymbol{= \Delta_r G_1^0 - 2RTlnP^0 + 2RTln10 \times logp_{H_2}}$

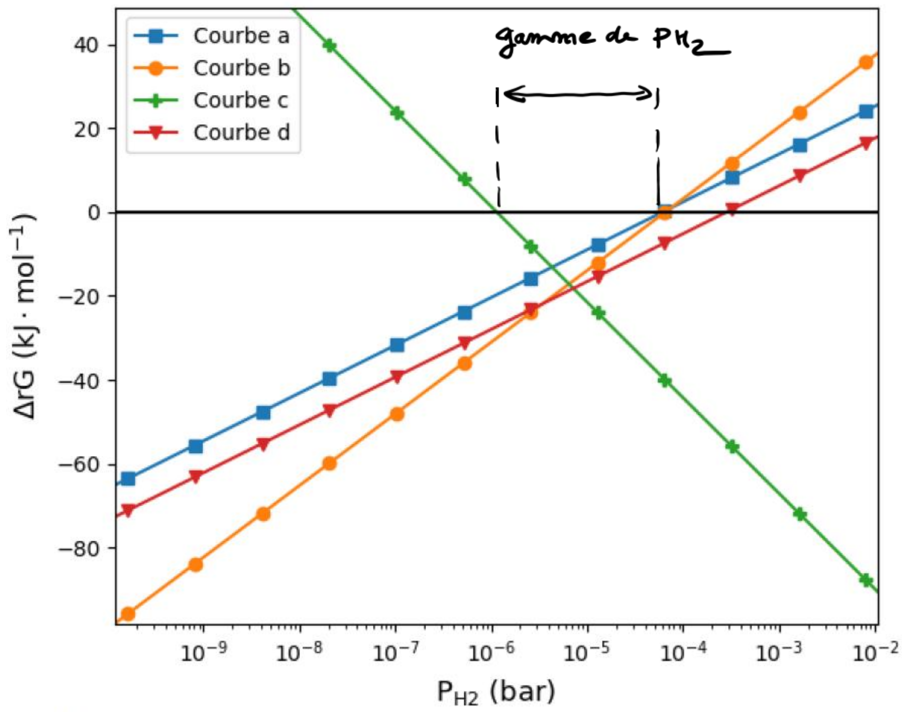
De la même manière, on trouve :

$\boldsymbol{\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 - 3RTlnP^0 + 3RTln10 \times logp_{H_2}}$
$\boldsymbol{\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0 - 2RTlnP^0 + 2RTln10 \times logp_{H_2}}$
$\boldsymbol{\Delta_r G_4 = \Delta_r G_2^0 + 4RTlnP^0 - 4RTln10 \times logp_{H_2}}$

b. Les courbes sont obtenues en traçant **$\boldsymbol{\Delta_r G_i}$ en fonction de $\boldsymbol{logp_{H_2}}$** (avec une échelle logarithmique pour l'absicsse).
La courbe **c** est la seule à pente négative, elle correspond au tracé de $\boldsymbol{\Delta_r G_4}$ en fonction de $logp_{H_2}$
La courbe **b** n'est parallèle à aucune autre, elle correspond au tracé de $\boldsymbol{\Delta_r G_2}$ en fonction de $logp_{H_2}$
$\boldsymbol{\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_3^0}$ **:** la courbe **d** correspond au tracé de $\boldsymbol{\Delta_r G_1}$ en fonction de $logp_{H_2}$ et la courbe **a** correspond au tracé de $\boldsymbol{\Delta_r G_3}$ en fonction de $logp_{H_2}$

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.

4. Il faut que : $\boldsymbol{\Delta_r G_i < 0}$ pour chacune des réactions. Par lecture graphique : $\boldsymbol{10^{-6}\ bar \leq p(H_2) \leq 5 \times 10^{-5}\ bar}$



Exercice 5 : Etude de la synthèse du dihydrogène gazeux

1. $Q_{r,i} = \frac{a_{CO(g),i} \times (a_{H_2(g),i})^3}{a_{CH_4(g),i} \times a_{H_2O(g),i}} = \frac{p_{CO(g),i} \times (p_{H_2(g),i})^3}{p_{CH_4(g),i} \times p_{H_2O(g),i} \times (p^0)^2} = \frac{n_{CO(g),i} \times (n_{H_2(g),i})^3}{n_{CH_4(g),i} \times n_{H_2O(g),i} \times n_{tot,i}^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2$
   $AN : \boldsymbol{Q_{r,i} = 1,56}$

2. $\boldsymbol{Q_{r,i} \neq K^0}$ **: 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.
   $\Delta_r G = RTln\left(\frac{Q_r}{K^0}\right) < 0$: le système évolue dans le **sens direct**, celui de la formation de monoxyde de carbone et de dihydrogène.

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

   $$\Rightarrow \frac{27{\xi_{eq}}^4}{(10-\xi_{eq})^2 \times 4 \times (10+\xi_{eq})^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0 \Rightarrow \frac{27{\xi_{eq}}^4}{4 \times [(10-\xi_{eq}) \times (10+\xi_{eq})]^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0$$

   $$\Rightarrow \frac{27{\xi_{eq}}^4}{4 \times [100-{\xi_{eq}}^2]^2} \times \left(\frac{P_{tot}}{p^0}\right)^2 = K^0$$

   On pose $X = {\xi_{eq}}^2 \Rightarrow \frac{27X^2}{4 \times [100-X]^2} \times 100 = 15 \Rightarrow \frac{675X^2}{[100-X]^2} = 15 \Rightarrow \frac{675X^2}{10^4 - 200X + X^2} = 15 \Rightarrow 660X^2 + 3000X - 15 \times 10^4 = 0$ ce qui donne une équation du second degré à résoudre

   La résolution donne : $X = 13\ mol^2 \Rightarrow \boldsymbol{\xi_{eq} = 3,6\ mol}$

   Etat final : $\boldsymbol{n_{CO(g),eq} = 3,6\ mol}$ $\boldsymbol{n_{H_2(g),eq} = 10,8\ mol}$
   $\boldsymbol{n_{CH_4(g),eq} = 6,4\ mol}$ $\boldsymbol{n_{H_2O(g),eq} = 26,6\ mol}$

Exercice 6 : Synthèse du diiode en phase gazeuse

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

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) :

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

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

AN : $\boldsymbol{K_1^0 = 0{,}027}$

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 : $\boldsymbol{\tau = 0{,}248}$

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 : $\boldsymbol{Q_{r,i} = 0{,}25 > K_1^0}$: 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 : $\frac{d(lnK^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

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

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

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

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

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)