

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

### 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

- $\nu = X - Y$   
 $X : T, P, x_{\text{CO},eq}, x_{\text{H}_2\text{O},eq}, x_{\text{CO}_2,eq}, x_{\text{H}_2,eq} \quad X = 6$   
 $Y : x_{\text{CO},eq} + x_{\text{H}_2\text{O},eq} + x_{\text{CO}_2,eq} + x_{\text{H}_2,eq} = 1$   
 $K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{\text{CO}_2(g),eq} \times a_{\text{H}_2(g),eq}}{a_{\text{CO}(g),eq} \times a_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{p_{\text{CO}_2(g),eq} \times p_{\text{H}_2(g),eq}}{p_{\text{CO}(g),eq} \times p_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}} = \frac{x_{\text{CO}_2(g),eq} \times x_{\text{H}_2(g),eq}}{x_{\text{CO}(g),eq} \times x_{\text{H}_2\text{O}(g),eq}}$   
Donc  $Y = 2$   
La variance vaut donc :  $\nu = 4$
- $DDL = \nu - k$   
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 :

$$Q_{EP} = \frac{n_{CO_2(g),eq} \times n_{H_2(g),eq}}{n_{CO(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq}} = Q_{EI} = K^0(1100K) \text{ indépendant de P qui n'est pas un facteur d'équilibre}$$

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

### Exercice 3 : Décomposition thermique de la sidérite

1.  $v = X - Y$

$$\begin{aligned} X : T, P, x_{FeCO_3(s),eq}, x_{FeO(s),eq}, x_{CO_2,eq} & \quad X = 5 \\ Y : x_{FeCO_3(s),eq} = 1, x_{FeO(s),eq} = 1, x_{CO_2,eq} = 1 & \quad \text{(seuls dans leur phase)} \\ K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{CO_2(g),eq} \times a_{FeO(s),eq}}{a_{FeCO_3(s),eq}} = a_{CO_2(g),eq} = \frac{p_{CO_2(g),eq}}{p^0} = \frac{p_{eq}}{p^0} \end{aligned}$$

Donc  $Y = 4$

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

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

3. a. En considérant une **augmentation de température**, à pression et composition constantes :  $T' > T = 500K$

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

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

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

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

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**

$$\text{A l'état initial : } Q_{EI} = K^0(500K) = \frac{p_{eq}}{p^0} \quad \text{A l'état perturbé : } Q_{EP} = \frac{p'}{p^0}$$

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

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 ( $FeO_{(s)}$  ou  $CO_{2(g)}$ ). A l'état final, on aura  $FeCO_{3(s)}$  (ainsi que  $FeO_{(s)}$  ou  $CO_{2(g)}$  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  $FeCO_{3(s)}$ . A l'état final, on aura  $FeO_{(s)}$  et  $CO_{2(g)}$ .

**c. Influence d'un ajout de  $FeCO_{3(s)}$**  :  $FeCO_{3(s)}$  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  $CO_{2(g)}$**  : 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 :**

$$K^0 = Q_{req} = \frac{P_{eq}}{P^0} \Rightarrow P_{eq} = K^0 P^0 \Rightarrow P_{eq} = 1,83 \text{ bar} = p_{CO_2,eq} = \frac{n_{CO_2,eq} RT}{V} \Rightarrow n_{CO_2,eq} = \frac{p_{CO_2,eq} V}{RT}$$

$$AN : n_{CO_2,eq} = 0,44 \text{ mol}$$

**Cas où n = 0,80 mol :**

$$\text{Un TA donne à l'état final : } n_{CO_2,eq} = n_{FeO,eq} = 0,44 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{FeCO_3,eq} = 0,36 \text{ mol}$$

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

**Cas où n = 0,10 mol :**

La valeur de  $n_{FeCO_3,eq}$  serait négative. L'hypothèse de l'équilibre n'est pas validée. Il y a donc rupture d'équilibre :  $FeCO_3(s)$  est entièrement consommé. La transformation est totale :  $\xi_f = \xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$

$$\text{A l'état final : } n_{CO_2,f} = n_{FeO,f} = 0,10 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{FeCO_3,f} = 0 \text{ mol}$$

#### Exercice 4 : Synthèse du carbamate d'ammonium

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

$$X : \quad T, P, x_{NH_3(g),eq}, x_{CO_2(g),eq}, x_{H_2NCOONH_4(s),eq} \quad X = 5$$

$$Y : \quad x_{NH_3(g),eq} + x_{CO_2(g),eq} = 1$$

$$x_{H_2NCOONH_4(s),eq} = 1 \text{ (seul dans sa phase)}$$

$$K^0(T) = Q_{req} = \frac{a_{H_2NCOONH_4}^{eq}}{(a_{NH_3}^{eq})^2 a_{CO_2}^{eq}} = \frac{1}{(a_{NH_3}^{eq})^2 a_{CO_2}^{eq}} = \frac{1}{(x_{NH_3}^{eq})^2 x_{CO_2}^{eq}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^3 \quad Y = 3$$

La variance vaut donc :  $v = 2$  : l'expérimentateur peut modifier 2 paramètres intensifs indépendants sans rompre l'état d'équilibre.

$$2. \quad \Delta_r G_{EP} = RT \ln \left( \frac{Q_{EP}}{K^0(T)} \right) \quad \text{avec} \quad Q_{EP} = \frac{1}{(x_{NH_3}^{eq})^2 x_{CO_2}^{eq}} \left( \frac{P^0}{P} \right)^3$$

A température et  $x_i$  constants :  $P \nearrow \Rightarrow Q_{EP} \searrow \Rightarrow \Delta_r G_{EP} < \Delta_r G_{EI} = 0$  : le système chimique évolue dans le sens direct, celui de la formation de carbamate d'ammonium solide (une augmentation de pression entraîne une évolution du système dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse).

Comme on désire ici synthétiser le carbamate d'ammonium, l'intérêt est donc de travailler à haute pression (140-160 bar ici).

3. Le carbamate d'ammonium est une espèce solide, d'activité 1. Cette espèce n'intervient donc pas dans l'expression du quotient réactionnel de la réaction  $\Rightarrow \Delta_r G_{EP} = RT \ln \left( \frac{Q_{EP}}{K^0(T)} \right) = RT \ln \left( \frac{Q_{EI}}{K^0(T)} \right) = \Delta_r G_{EI} = 0$ . Le système chimique reste à l'équilibre initial : le rendement de la synthèse est inchangé.

4. a) Le mélange étant stoechiométrique, à tout instant on a :  $\frac{x_{NH_3}}{2} = x_{CO_2}$ , ce qui donne une relation supplémentaire entre paramètres intensifs. La température est par ailleurs fixée. On a donc, dans la formule ci-dessus :  $r = 2 \Rightarrow v' = DDL = 0$ . L'équilibre est zérovariant, i.e. la modification d'un paramètre intensif, facteur d'équilibre ( $P$ ,  $T$  ou  $x_{i, \text{gaz}}$  ici) entraîne une rupture d'équilibre.

$$b) \quad \text{A l'équilibre : } K^0 = Q_{eq} = \frac{a_{H_2NCOONH_4}^{eq}}{(a_{NH_3}^{eq})^2 a_{CO_2}^{eq}} = \frac{1}{(a_{NH_3}^{eq})^2 a_{CO_2}^{eq}} = \frac{1}{\left(\frac{p_{NH_3}}{P^0}\right)^2 \frac{p_{CO_2}}{P^0}}; \text{ or } \frac{p_{NH_3}}{2} = p_{CO_2} \text{ (proportions stoechiométriques)}$$

$$\text{On a donc : } K^0 = \frac{1}{4 \left(\frac{p_{CO_2}}{P^0}\right)^3} \Rightarrow p_{CO_2} = P^0 \left(\frac{1}{4K^0}\right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow AN : p_{CO_2} = 1,0 \times \left(\frac{1}{4 \times 0,016}\right)^{\frac{1}{3}} = 1,0 \times \left(\frac{1}{4 \times 0,016}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{0,4} = 2,5 \text{ bar}$$

$$\text{Et donc : } p_{NH_3} = 5 \text{ bar}$$

$$\text{On en déduit : } n_{CO_2} = \frac{p_{CO_2} V}{RT} = \frac{2,5 \times 10^5 \times 8 \times 10^{-3}}{8 \times 400} = 0,625 \approx 0,63 \text{ mol} \text{ et } n_{NH_3} = 1,25 \text{ mol, et par conséquent (à partir d'un tableau d'avancement) : } n_{carbamate} = 1 - 0,625 = 0,375 \approx 0,38 \text{ mol.}$$

9. a) Tant que l'équilibre est maintenu, la pression reste constante et égale à la somme des pressions partielles calculées à la question précédente :  $P = 7,5 \text{ bar}$ .

Augmenter le volume revient à diminuer la pression totale du système ( $PV=nRT$  avec  $T$  et  $n$  constants). Aussi, le système évolue vers une augmentation des quantités de matières gazeuse, i.e. dans le sens inverse, celui de la consommation de carbamate. Il y aura rupture d'équilibre, lorsque tout le carbamate aura été consommé.

A la limite de la rupture d'équilibre :  $n_{NH_3} = n_1 = 2,0 \text{ mol}$  et  $n_{CO_2} = n_2 = 1,0 \text{ mol}$  (disparition du carbamate)

$$\text{Or : } n_2 = \frac{p_{CO_2} V}{RT} \text{ avec } p_{CO_2} = 2,5 \text{ bar, fixée par l'équilibre. On a donc : } V_C = \frac{n_2 RT}{p_{CO_2}} = \frac{1 \times 8 \times 400}{2,5 \times 10^5} = 13 \text{ L}$$

b) Si  $V < V_C$ , alors  $P = P_{eq} = P_{CO_2} + P_{NH_3} = 7,5 \text{ bar} = \text{cste}$ .  $P = f(V)$  : droite horizontale.

Si  $V > V_C$ , alors  $P = n_T RT / V$  avec  $n_T = n_{CO_2} + n_{NH_3} = n_1 + n_2 = 3,0 \text{ mol} = \text{cste}$ .  $P = f(V)$  : hyperbole.

### Exercice 5 : Etude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE

- Etat physique des trois composés sous 1 bar à 298 K, à l'aide des données sur les températures d'ébullition  
**A** : gazeux                      **E** : liquide                      **B** : liquide
- La température d'ébullition d'un liquide augmente avec la pression (voir le diagramme P,T de changement d'état d'un corps pur), donc sous 15 bar **E** et **B** restent liquides.  
 A la température de travail, soit 67°C, la pression de vapeur saturante est comprise entre 7,7 bar et 9,7 bar pour le composé **A**. Donc  $P_1 > P_{sat}$ . D'après le diagramme de changement d'état d'un corps pur, le composé **A** est sous forme liquide.
- Loi de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0 \Rightarrow K^0 \searrow \text{ si } T \nearrow$   
 Etat initial = état d'équilibre à  $T_1$  :  $Q_{EI} = K^0(T_1)$   
 Etat perturbé à  $T_2 > T_1$  :  $Q_{EP} = Q_{EI} = K^0(T_1)$   
 $\Delta_r G_{EP} = RT_2 \ln \left( \frac{Q_{EP}}{K^0(T_2)} \right) = RT_2 \ln \left( \frac{K^0(T_1)}{K^0(T_2)} \right) > 0$  car  $K^0(T_1) > K^0(T_2)$  d'après la loi de Van't Hoff.  
 Par conséquent, le système évolue dans le sens inverse, ce qui n'est pas favorable pour la synthèse de **B**.
- Tous les constituants sont à l'état liquide,  $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i = 0$ , le quotient réactionnel est inchangé si la pression est modifiée.  
 La pression n'est donc pas un facteur d'équilibre, et n'a pas d'influence sur l'équilibre étudié. La pression a juste été choisie pour faire une synthèse en phase liquide homogène.
- Un tableau d'avancement donne :  $Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_B}{a_A a_E} = \frac{x_B}{x_A x_E} = \frac{n_B n_{tot}}{n_A n_E} = \frac{\xi((1+\alpha)n_0 - \xi)}{(n_0 - \xi)(\alpha n_0 - \xi)}$
- Etat initial = état d'équilibre :  $Q_{EI} = K_1$   
 $Q \searrow$  si  $\alpha \nearrow$  donc si  $\alpha \nearrow$   $Q_{EP} < Q_{EI}$  donc  $\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left( \frac{Q_{EP}}{Q_{EI}} \right) < 0$  : le système évolue dans le sens direct : l'ajout d'éthanol augmente le rendement de la synthèse.
- $\tau = \frac{\xi_{eq}}{n_0} \Rightarrow \xi_{eq} = \tau n_0$   
 A l'équilibre :  $K_1 = Q_{eq} \Rightarrow K_1 = \frac{\tau n_0 ((1+\alpha)n_0 - \tau n_0)}{(n_0 - \tau n_0)(\alpha n_0 - \tau n_0)} \Rightarrow K_1 = \frac{\tau(1+\alpha-\tau)}{(1-\tau)(\alpha-\tau)}$
- Si on se place en large excès d'éthanol, on a :  $\alpha \gg 1 > \tau$   
 L'équation précédente devient :  $K_1 = \frac{\tau \alpha}{(1-\tau)\alpha} = \frac{\tau}{1-\tau} \Rightarrow \tau = \frac{K_1}{1+K_1}$  ; l'AN donne :  $\tau = 0,97 \Rightarrow$  quasi-totale avec un large excès d'éthanol.
- D'après 3, si la température augmente le rendement de la synthèse diminue, ce qui est cohérent avec la figure 1 au-delà de 65°C environ. Au-delà de cette température, on observe que si  $\alpha$  augmente, le rendement de la synthèse augmente, ce qui est cohérent avec 6.