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 J.K^{-1}.mol^{-1}).

Exercice 1 : Etude thermodynamique du fer dans les roches sédimentaires

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ et entropies molaires standard $S°_m$ (on suppose ces données indépendantes de la température) :

Formule	*$Fe_3O_4(s)$*	*$O_2(g)$*	*$Fe_2O_3(s)$*
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	*−1120*	*0*	*−830*
$S°_m$ (J.K^{-1}mol^{-1})	*150*	*200*	*90*

Les grandes quantités d'hydroxyde de fer(III) $Fe(OH)_3$ qui ont précipité au fond des océans au cours de la Grande Oxydation se sont petit à petit déshydratées en goethite de formule FeO(OH), en hématite de formule Fe_2O_3 et en magnétite de formule Fe_3O_4. Ces roches sédimentaires très riches en fer sont aujourd'hui exploitées en tant que minerai de fer. Au contact d'une atmosphère qui contient du dioxygène, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 peuvent s'interconvertir l'une en l'autre selon l'équilibre chimique suivant :

$$4\ Fe_3O_4(s) + O_2(g) = 6\ Fe_2O_3(s) \qquad (1)$$

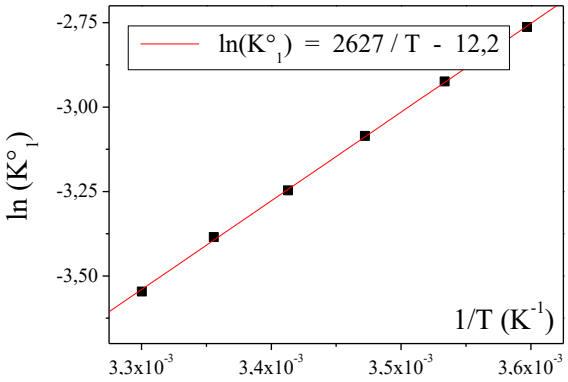
1. (*) Déterminer les valeurs numériques de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction pour la réaction (1).
2. (*) Commenter qualitativement le signe de l'entropie standard de la réaction.
3. (*) Exprimer et déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K°_1$ à T = 300 K.
4. (**) Déterminer la valeur de la pression en dioxygène à l'équilibre.
5. (*) En déduire lequel des deux solides $Fe_3O_4(s)$ ou $Fe_2O_3(s)$ est thermodynamiquement stable à 300 K au contact de l'atmosphère actuelle de la Terre.
6. (**) Dans l'hypothèse d'une augmentation de la température de surface de 300 K à 310 K liée à des variations climatiques globales. Exprimer et calculer la nouvelle constante d'équilibre $K°$ à 310 K par deux méthodes différentes. Conclure sur la stabilité à cette température des deux solides.
7. (**) En réalité, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 existent toutes les deux dans des gisements situés à ciel ouvert. Proposer une interprétation.

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 : (1) $\boldsymbol{CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)}$

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	$6{,}31\times10^{-2}$
283	$5{,}37\times10^{-2}$
288	$4{,}57\times10^{-2}$
293	$3{,}89\times10^{-2}$
298	$3{,}39\times10^{-2}$
303	$2{,}89\times10^{-2}$



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 $CO_{2(aq)}$ pour une pression partielle en dioxyde de carbone gazeux $P(CO_2) = 400\times10^{-6}$ bar et une température de 298 K.

2. (**) Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie standard $\Delta_r H°_1$ 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 baslatiques

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 :

$$Mg_2SiO_4\ (s) + 2\ CO_2\ (g) = 2\ MgCO_3\ (s) + SiO_2\ (s)$$

On donne l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction : $\Delta_r H_2^0 = -127\ kJ \cdot mol^{-1}$ et $\Delta_r S_2^0 = -348\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ à 298 K.

1. (*) Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) $\Delta_r G_2^0$, 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 $P^0 = 1{,}0\ bar$.

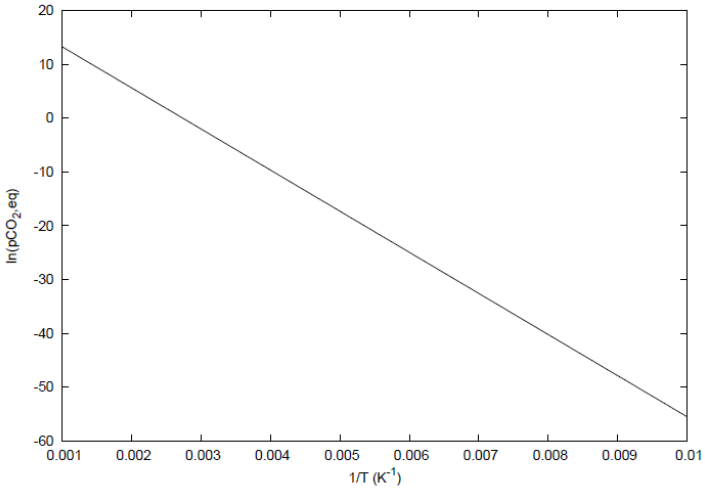
3. *La courbe ci-dessous représente ln($p_{CO_2,eq}$), où $p_{CO_2,eq}$ est la pression partielle (en bar) en dioxyde de carbone à l'équilibre de la réaction (2), en fonction de l'inverse de la température.*

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 $p_{CO_2} = 10^{-4}\ bar$

- 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.



Exercice 4 : Etude thermodynamique de la méthanisation

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	H_2O (liq)	H_2 (g)	H_3O^+ (aq)	CH_3COO^- (aq)	CH_3CH_2OH (aq)
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	-285,6	0,0	-285,6	-486,0	-277,6
$S_m°$ (J·mol^{-1}·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	$\Delta_r G°$(kJ·mol^{-1}) à 313 K
1	CH_3CH_2OH (aq) + 2 H_2O (liq) = CH_3COO^- (aq) + 2 H_2 (g) + H_3O^+ (aq)	à déterminer
2	$CH_3CH_2COO^-$ (aq) + 2 H_2O (liq) = CH_3COO^- (aq) + 3 H_2 (g) + CO_2(g)	+71,67
3	$C_3H_7COO^-$ (aq) + 3 H_2O (liq) = 2 CH_3COO^- (aq) + 2 H_2 (g) + H_3O^+(aq)	+48,10
4	4 H_2 (g) + HCO_3^- (aq)+ H_3O^+ (aq) = CH_4 (g) + 4 H_2O (liq)	-135,6

1. On étudie la réaction 1 qui produit des ions éthanoate à partir d'éthanol.
   a. (*) 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.
   b. (*) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction 1 se déroulant à 313 K.
2. 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

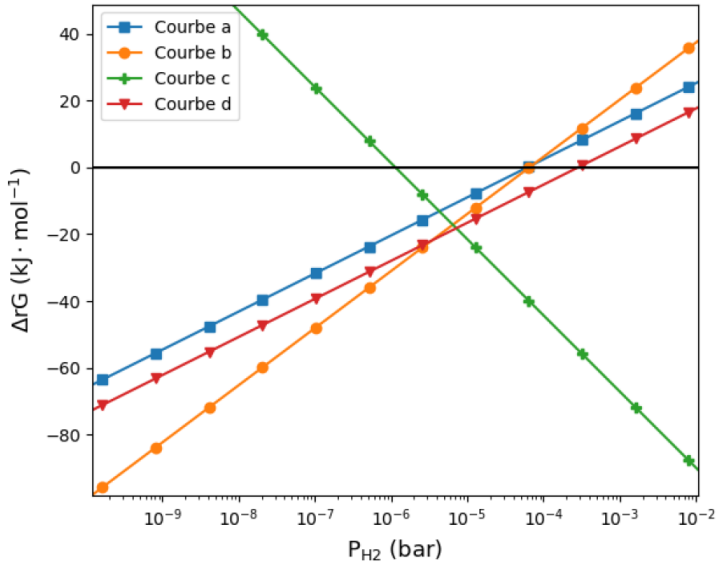


Figure 1 -- Évolution de l'enthalpie libre des réactions 1, 2, 3 et 4 en fonction de la pression partielle en dihydrogène, les activités des autres constituants étant fixées à 1.

   a. (**) 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 $\Delta_r G^0{}_i$ de la réaction correspondante.
   b. (**) Attribuer les différentes droites obliques du diagramme donné en figure 1 aux équations précédentes.
   c. (**) 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.

3. (**) 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, $P_{tot} = 10$ 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, $\Delta_r H° = 206$ 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.*

1. (*) Exprimer puis calculer le quotient de réaction Q_r à l'instant initial.
2. (*) Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
3. (*) Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.
4. (**) *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 carbamate d'ammonium

La réaction est réalisée en réacteur fermé, sous forte pression (140-160bar) et à température élevée (160-180°C), on obtient du carbamate d'ammonium solide. La réaction en jeu est la suivante : $\boldsymbol{2\ NH_{3(g)} + CO_{2(g)} = H_2NCOONH_{4(s)}}$.

Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume constant V= 8,0L, on introduit un mélange stœchiométrique d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux avec n_1= 2,0 mol de $NH_{3(g)}$. L'enceinte est maintenue à une température T= 400K pour laquelle la constante de la réaction (1) est $K° = 1{,}6\times10^{-2}$.

1. (*) Calculer l'enthalpie libre de réaction du système à l'état initial. Conclure sur l'évolution du système chimique.
2. (**) Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en NH_3 et en CO_2 et les quantités de matière de tous les constituants présents.

Exercice 7 : Synthèse du diiode en phase gazeuse

On étudie l'équilibre en phase gazeuse : $2\ HI(g) = I_2(g) + H_2(g)$ à la température T=900K. Dans un récipient vide de volume V=6,00L, on introduit 2,00 mol d'iodure d'hydrogène gazeux, HI(g). A l'équilibre, la pression partielle en dihydrogène, notée $p(H_2)$ est égale à 3,10 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 $p(H_2)$ et de p_{tot}. Calculer sa valeur numérique.
3. (*) Le mélange gazeux initial est désormais constitué par : 2,00 mol d'iodure d'hydrogène, 1,00 mol de dihydrogène et de 1,00 mol de diiode, tous à l'état gazeux. On a toujours V = 6,00 L et T_1 = 900K. Le système est-il à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens évolue-t-il ?
4. (**) On renouvelle l'expérience à une autre température T_2 = 769K. On trouve pour la constante d'équilibre $K_2^0 = 2{,}18.10^{-2}$. Déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction. Calculer numériquement sa valeur.
5. (**) Calculer la valeur de l'entropie standard de la réaction.