TD de chimie n°7 : Evolution et équilibre chimique

TD : exercices n°2 – 3 – 4 – 5

Extraits du Bulletin Officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Entropie standard de réaction. Enthalpie libre de réaction : expression en fonction des potentiel chimique. Critère d'évolution, critère d'équilibre dans le cas d'un système chimique dont l'évolution spontanée est modélisée par une seule réaction à T et P constantes. Enthalpie libre standard de réaction, constante thermodynamique d'équilibre	Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient de réaction.	Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient de réaction. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre à par tir de grandeurs standard de réaction. Identifier, en comparant le quotient de réaction et la constante thermodynamique d'équilibre, si le système se trouve dans une situation d'équilibre chimique ou hors équilibre chimique.

On donne la constante des gaz parfaits pour tous les exercices : R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Exercices d'application directe du cours

Exercice n°1 : Équilibre de la synthèse du méthanol

Soit l'équilibre de synthèse du méthanol à la pression P = 20,0 bar et à la température T = 500 K, valeurs que l'on utilisera dans tout l'exercice : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$

$\Delta rG°(500\ K) = 19,9\ kJ.mol^{-1}$

1. Calculer K°(500 K).
2. Un mélange stœchiométrique de monoxyde de carbone et de dihydrogène (1,00 mol de CO et 2,00 mol de H_2) est réalisé. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre $\xi_{éq}$.
3. En déduire la valeur de la pression partielle de chaque gaz du mélange, à l'équilibre.

Exercice n°2 : Équilibre de la dissociation du chlorure de sulfuryle

On considère l'équilibre suivant, en phase gazeuse : $SO_2Cl_{2(g)} = SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$

Un milieu réactionnel est constitué initialement d'une quantité n_0 = 1,00 mol de $SO_2Cl_{2(g)}$, et de $4n_0$ = 4,00 mol de $N_{2(g)}$, le diazote étant chimiquement inerte. La pression totale dans le mélange est maintenue constante égale à 2,00 bar et la température est maintenue constante égale à 298 K.

Données à 298 K:

	$SO_{2(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$SO_2Cl_{2(g)}$
$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	-296,8	-	-354,8
$S_m°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	248,2	223,1	311,8

1. Calculer $\Delta_rH°(298\ K)$ et $\Delta rS°(298\ K)$. Commenter.
2. Calculer $\Delta_rG°(298\ K)$ puis K°(298 K). Commenter.

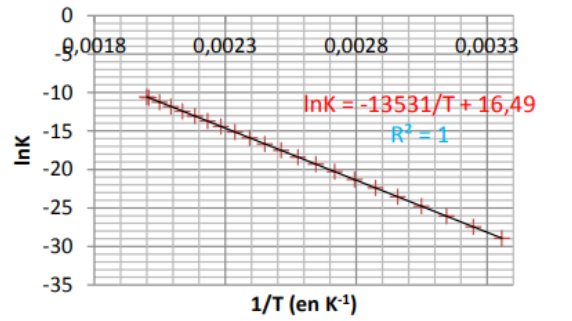
3. Déterminer la composition du système à l'équilibre à 298 K, en déduire la valeur de la pression partielle de chaque gaz du mélange, à l'équilibre.

Exercice n°3 : Dissociation du phosgène

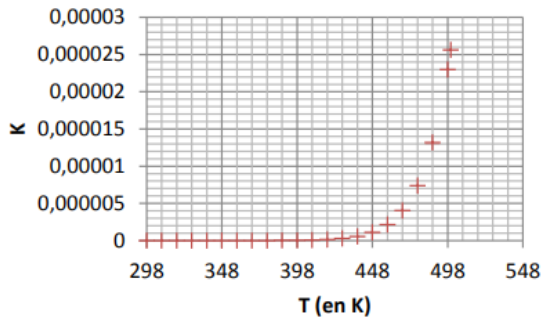
On s'intéresse à la réaction de dissociation du phosgène (1) : $COCl_2(g) = CO(g) + Cl_2(g)$

A l'aide des documents ci-dessous : Déterminer les valeurs de l'entropie standard de réaction et de l'enthalpie standard de réaction.

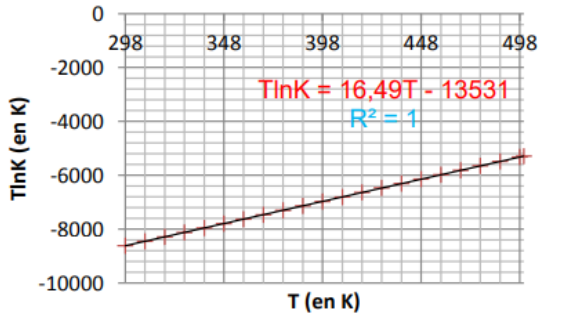
Document 1 : Tracé de lnK = f(1/T)



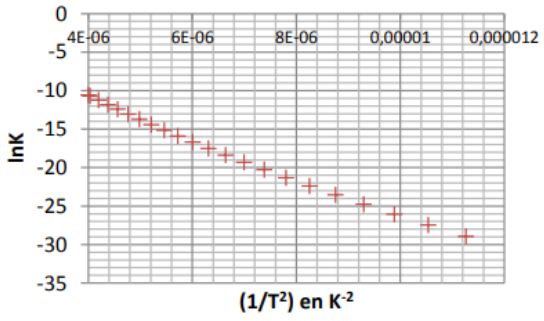
Document 2 : Tracé de K = f(T)



Document 3 : Tracé de TlnK = f(T)



Document 4 : Tracé de lnK = f(1/T²)



Exercice n°4 : Détermination graphique de grandeurs de réaction

On étudie la réaction de dissolution du diiode solide $I_2(s)$ dans l'eau modélisée par l'équation : $I_2(s) = I_2(aq)$

L'avancement à l'équilibre à différentes températures est reporté dans le tableau ci-dessous.

T (°C)	0	20	30	40
$\xi_{éq}$ (mmol.L^{-1})	0,650	1,17	1,58	2,17

Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction de cette dissolution

Exercices d'approfondissement
Équilibre ou Rupture d'équilibre ?

Exercice n°5 : Conservation de l'oxyde de baryum

1. On considère l'obtention du carbonate de baryum solide, $BaCO_3(s)$, à partir de l'oxyde de baryum solide BaO(s) et du dioxyde de carbone gazeux $CO_2(g)$. Cette réaction donne lieu à un équilibre associé à l'équation : $BaO(s) + CO_2(g) = BaCO_3(s)$
   Les gaz seront considérés comme parfaits.
   a) Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.
   b) Calculer la constante d'équilibre et la valeur de la pression partielle du CO_2 à l'équilibre, $P_{CO2,\,éq}$, à 298 K.

c) La pression partielle du CO_2 dans l'air vaut $3{,}3.10^{-4}$ bar. Peut-on conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K sans risque qu'il se transforme en carbonate de baryum ?

2. On enferme une mole de $BaCO_3$ dans un récipient initialement vide de volume variable V, maintenu à une température constante de 298 K.
   a) Prévoir l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur le système chimique.
   b) En déduire l'évolution de la quantité de matière de CO_2 dans l'enceinte en fonction de la valeur de V (V évoluant de 0 à ∞). En déduire la courbe représentant l'évolution de la pression dans l'enceinte en fonction du volume V imposé.

Données : Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S° (J.mol^{-1}.K^{-1})
$BaCO_3(s)$	- 1216,7	112,2
$BaO(s)$	-553,7	70,4
$CO_2(g)$	-393,5	213,7

Exercice n°6 : Dissociation du carbonate de calcium

On étudie la réaction $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$. L'enthalpie standard de réaction vaut 170 kJ.mol^{-1} et l'entropie standard de réaction vaut 150 J.K^{-1}.mol^{-1}. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

On introduit m = 80 g de CaO(s) dans un récipient initialement vide de volume V = 150 L maintenu à 1200 K. Ensuite, on ajoute une quantité *n* de $CO_2(g)$.

a) Exprimer l'enthalpie libre de réaction du système à l'état initial en fonction de *n*.
b) À partir de quelle valeur de *n* y a-t-il formation de carbonate de calcium ? Que vaut la pression du système lorsque l'équilibre est établi ?
c) À partir de quelle valeur de *n* l'équilibre est-il rompu ?
d) Représenter l'évolution de la pression du système en fonction de *n*.

Exercice n°7 : Equilibres simultanés

Le dihydrogène est produit industriellement très majoritairement (95%) par des réactions de vaporeformage qui consistent à faire réagir, à très haute température, un hydrocarbure ou du charbon avec de l'eau. Dans le cas du méthane, les transformations sont modélisées par les réactions suivantes :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)} \qquad (1)$$
$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad (2)$$

1. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta rG°$ des réactions (1) et (2) à 298 K.
2. Calculer les constantes d'équilibres thermodynamiques de la réaction (1) et de la réaction (2) à 298 K, notées $K°_{(1)}$ et $K°_{(2)}$. Commenter les valeurs obtenues.
3. En supposant que l'on part de n_1 moles de $CH_4(g)$ et de n_2 moles de $H_2O(g)$, dresser le tableau d'avancement de ces deux équilibres simultanés. Quelles conditions y a-t-il sur l'avancement final de chaque réaction pour que l'équilibre soit possible ?

Données (à 298 K) :

espèce	$CO_{(g)}$	$CH_{4(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	−110,5	−74,8	−393,5		−241,8
S°_m / J·mol^{-1}·K^{-1}	197,6	186,2	213,8	130,6	188,8

Éléments de correction

Exercice n°1 :

1 - $K°(500K) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G°(500K)}{RT}\right)$ pour $T = 500$ K. AN $K°(500K) = 8{,}34.10^{-3}$

2 -

(mol)	$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$			$n_{tot(g)}$
EI	1	2	0	3
EF	$1-\xi_{éq}$	$2-2\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$3-2\xi_{éq}$

La pression est fixée donc on utilise $P_i = \frac{n_i}{n_{tot(g)}} P$

A l'équilibre, $K° = Q_{éq} = \frac{P_{CH_3OH} P°^2}{P_{CO} P_{H_2}^2} = \left(\frac{P°}{P}\right)^2 \frac{\xi_{éq}(3-2\xi_{éq})^2}{(1-\xi_{éq})(2-2\xi_{éq})^2} = \left(\frac{P°}{P}\right)^2 \frac{\xi_{éq}(3-2\xi_{éq})^2}{4(1-\xi_{éq})^3}$

on a donc l'équation : $4K°P^2(1-\xi_{éq})^3 - P°^2 \times \xi_{éq}(3-2\xi_{éq})^2 = 0$

Par résolution à la calculatrice ou avec un programme Python,

on obtient $\xi_{éq} = 0{,}469$ mol

3. $P_{CH_3OH} = \frac{\xi_{éq}}{3-2\xi_{éq}} P = \frac{0{,}469}{3-2\times 0{,}469} \times 20 = 4{,}54$ bar

$P_{CO} = \frac{1-\xi_{éq}}{3-2\xi_{éq}} P = 5{,}15$ bar $\quad P_{H_2} = \frac{2(1-\xi_{éq})}{3-2\xi_{éq}} = 10{,}31$ bar

(on a bien $P_{CO} + P_{H_2} + P_{CH_3OH} = 20$ bar)

Exercice n°6 :

a) À 1200 K : $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S° = -10{,}0$ kJ.mol^{-1}

$K° = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT}\right) = 2{,}73$ à 1200 K.

	$CaCO_{3(s)}$	= $CaO_{(s)}$	+ $CO_{2(g)}$	TG
EI	0	n_1	n	n
EF	ξ	$n_1-\xi$	$n-\xi$	$n-\xi$

$n(CaO) = \frac{m}{M} = \frac{80}{56} = 1{,}43$ mol $= n_1$

avec : ξ tq $0 \leq \xi \leq n_1$ (rxn° nulle ↑ ; rxn° totale ↑)

$Q = \frac{P_{CO_2}}{P°} = \frac{n_{CO_2} RT}{P°V}$ à l'état initial : $Q_i = \frac{nRT}{P°V}$

$\Delta r G_i = -RT \ln(K°/Q_i) = -RT \ln(K°P°V / nRT)$

b) La réaction est spontanée dans le sens indirect si $\Delta r G_i > 0$ donc si $Q_i > K°$

$$\Leftrightarrow \frac{nRT}{P^\circ V} > K^\circ \quad (\Rightarrow \quad n > n_{lim} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT} = 4{,}10 \text{ mol}$$

L'équilibre ne se mettra en place que si on introduit une quantité de CO_2 supérieure à 4,11 mol.

À l'équilibre : $P = P_{CO_2}$ car c'est le seul gaz

$$P = K^\circ P^\circ = 2{,}73 \text{ bar}$$

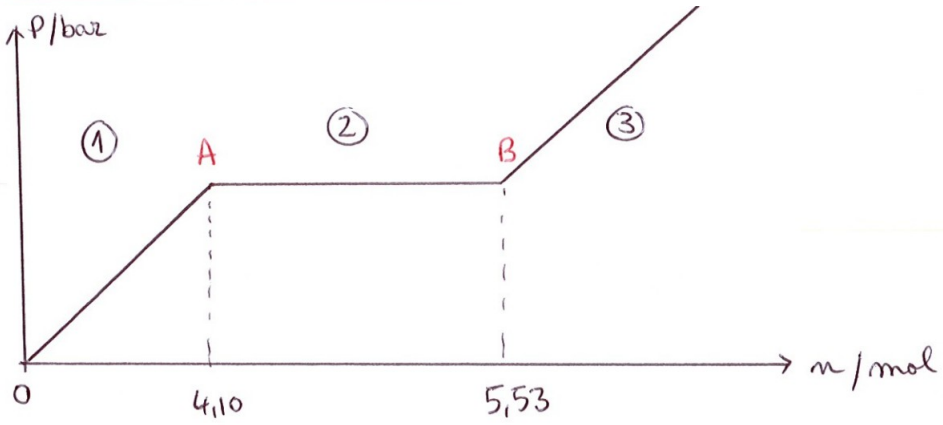
c) À la limite de rupture d'équilibre :

$$\xi = \xi_{max} = n_1 \quad \text{et} \quad K^\circ = Q$$

$$\Rightarrow \quad K^\circ = Q = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = \frac{n_{CO_2} RT}{VP^\circ} = \frac{(n - n_1) RT}{P^\circ V}$$

$$n_{lim,2} = n_1 + \frac{P^\circ V K^\circ}{RT} \qquad \text{AN} \quad n_{lim\,2} = 5{,}53 \text{ mol}$$

d)



① CO_2 s'accumule sans réagir car $\Delta rG < 0$

L'éq. n'est pas atteint : $K^\circ \neq Q$

$$P = P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} RT}{V} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P(n) \text{ droite}$$

Ⓐ établissement de l'équilibre

② Equilibre établi $K^\circ = Q = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = \frac{P}{P^\circ} \Rightarrow P = P^\circ K^\circ = \text{cte}$

Ⓑ Rupture de l'équilibre et consommation du dernier grain de CaO

③ CO_2 s'accumule sans réagir

$$P = P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} RT}{V} = \frac{(n - n_1) RT}{V} \Rightarrow \text{droite parallèle à la 1re.}$$

Exercice n°7

1) Par application de la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ_{(1)} = 3\underbrace{\Delta_f H^\circ_{H_2(g)}}_{=0} + \Delta_f H^\circ_{CO(g)} - \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - \Delta_f H^\circ_{CH_4(g)}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ_{(1)} = -110{,}5 - (-241{,}8) - (-74{,}8) = 206{,}1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

De même :

$$\Delta_r H^\circ_{(2)} = \underbrace{\Delta_f H^\circ_{H_2(g)}}_{=0} + \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - \Delta_f H^\circ_{CO(g)}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ_{(2)} = -393{,}5 - (-241{,}8) - (-110{,}5) = -41{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

De la même manière :

$$\Delta_r S^\circ_{(1)} = 3S^\circ_{m\,H_2(g)} + S^\circ_{m\,CO(g)} - S^\circ_{m\,H_2O(g)} - S^\circ_{m\,CH_4(g)}$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ_{(1)} = 3\times130{,}6+197{,}6-188{,}8-186{,}2 = 214{,}4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

et

$$\Delta_r S^\circ_{(2)} = S^\circ_{m\,H_2(g)} + S^\circ_{m\,CO_2(g)} - S^\circ_{m\,H_2O(g)} - S^\circ_{m\,CO(g)}$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ_{(2)} = 130{,}6 + 213{,}8 - 188{,}8 - 197{,}6 = -42{,}0\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Ainsi à 298 K,

$$\boxed{\Delta_r G^\circ_{(1)} = \Delta_r H^\circ_{(1)} - T\Delta_r S^\circ_{(1)}}$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ_{(1)} = 206{,}1 - 298 \times (214{,}4 \cdot 10^{-3}) = 142{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et

$$\boxed{\Delta_r G^\circ_{(2)} = \Delta_r H^\circ_{(2)} - T\Delta_r S^\circ_{(2)}}$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ_{(2)} = -41{,}2 - 298 \times (-42{,}0 \cdot 10^{-3}) = -28{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) La constante thermodynamique d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\boxed{K^\circ_{(1)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(1)}}{RT}\right)}$$

Application numérique : $K^\circ_{(1)} = \exp\left(-\frac{142{,}2\cdot10^3}{8{,}314\times298}\right) = 1{,}18 \cdot 10^{-25}$ à 298 K

$K^\circ_{(1)} \ll 1$ donc l'équilibre (1) est très peu déplacé dans le sens direct à 298 K.

De la même manière, $K^\circ_{(2)} = 1{,}07.105$ à 298 K. $K^\circ_{(2)} >> 1$ donc l'équilibre (2) est quantitatif à 298 K.

3)

Mol	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$	$CO_2(g)$
EI	n_1	n_2	0	0	0
(1)	$-\xi_1$	$-\xi_1$	$+\xi_1$	$+3\xi_1$	−
(2)	−	$-\xi_2$	$-\xi_2$	$+\xi_2$	$+\xi_2$
EF	$n_1-\xi_1$	$n_2-\xi_1-\xi_2$	$\xi_1-\xi_2$	$3\xi_1+\xi_2$	ξ_2

Conditions :

$\begin{cases} \xi_1 < n_1 \\ \xi_1 + \xi_2 < n_2 \\ \xi_2 < \xi_1 \end{cases}$