

Correction TD n°10: Thermochimie

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

Résumé

- ★ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

Potentiel chimique

Solubilité du diiode★

Lorsque l'on atteint la limite de solubilité, on a un équilibre liquide-solide qui est vérifié, et qui implique l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(T, I_2(aq)) = \mu(T, I_2(s))$$

$$\mu^0(T, I_2(aq)) + RT \ln \frac{s}{c^0} = \mu^0(T, I_2(s))$$

$$s = c^0 \exp(\mu^0(T, I_2(s)) - \mu^0(T, I_2(aq))) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Carbone graphite et diamant●

1. On a : $V_m = \frac{V}{n} = V \frac{M}{m} = \frac{M}{\rho}$. On trouve $V_m(\text{C}(\text{gr})) = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m(\text{C}(\text{d})) = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
2. Pour chacune des réactions de formations, on a, par définition de l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0 = H_m^0(\text{CO}_2(\text{g})) - H_m^0(\text{C}(\text{s})) - H_m^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

On en déduit donc :

$$H_m^0(\text{C}(\text{gr})) - H_m^0(\text{C}(\text{d})) = \Delta_r H^0(\text{gr}) - \Delta_r H^0(\text{d}) = -1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. (a) Sachant que $G = H - TS$, on en déduit $G_m^0(\text{C}(\text{gr})) - G_m^0(\text{C}(\text{d})) = \Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0 = -2,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- (b) L'enthalpie libre molaire d'un constituant s'identifiant avec son potentiel chimique, on en déduit que le potentiel chimique du graphite est plus bas que celui du carbone dans les conditions usuelles de température et de pression. Le graphite est donc plus stable que le diamant dans ces

conditions. La transformation du diamant en graphite étant très lente, on trouve néanmoins du diamant à la surface terrestre.

- (c) Il y a équilibre si :

$$\mu(\text{C}(\text{gr})) = \mu(\text{C}(\text{d})) \Leftrightarrow P = P^0 + \frac{G_m^0(\text{C}(\text{gr})) - G_m^0(\text{C}(\text{d}))}{V_m(\text{d}) - V_m(\text{gr})} = 15000 \text{ bar}$$

Le diamant n'est stable qu'à très haute pression. Il se forme profondément dans la croûte terrestre, là où règne des pressions très élevées, puis remonte à la surface par le mouvement de tectonique des plaques.

Déplacement ou rupture d'équilibre

1. (a)
 - Il n'y a que des phases solides donc la pression ne joue aucun rôle. Le seul paramètre intensif à prendre en compte est la température. Celle-ci est fixée à l'équilibre par la relation $K^0(T) = 1$ ($v = 0$). Si cette relation n'est pas vérifiée, on a rupture d'équilibre.
 - L'état final dépend de P et de T . La loi d'action des masses à l'équilibre impose une relation entre ces deux paramètres ($v = 1$). Si cette relation n'est pas vérifiée, il y a rupture d'équilibre.
 - Il y a 4 paramètres intensifs : P, T et les deux fractions molaires. A l'équilibre, on a seulement deux relations entre ces quatre variables ($v = 2$). En modifiant P ou T , on pourra modifier la composition finale du système sans briser l'équilibre. Il y a donc déplacement d'équilibre.
- (b) Une augmentation de pression n'a pas d'effet sur le premier équilibre, elle rompt l'équilibre dans le sens indirect pour le deuxième équilibre (réaction totale dans le sens indirect), elle déplace l'équilibre dans le sens direct pour la troisième réaction.

2. (a)
- $X = 5, Y = 3 \Rightarrow v = 2$.
 - $X = 5, Y = 3 \Rightarrow v = 2$.
 - $X = 3, Y = 2 \Rightarrow v = 1$. Attention, la pression n'est pas facteur d'équilibre!
 - $X = 6, Y = 4 \Rightarrow v = 2$.
- (b)
- Réactions 1 et 3 : déplacement dans le sens direct. Réactions 2 et 4 : déplacement dans le sens indirect.
 - Réactions 1 et 4 : déplacement dans le sens indirect. Réaction 2 : déplacement dans le sens direct. Réaction 3 : aucun effet.
 - Méthode : il faut écrire le quotient de réaction et l'exprimer en fonction de la quantité totale de gaz n_{tot} et de P ou de V :

— Pour la première réaction, on a :

$$Q_r = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4} n_{\text{H}_2} P}{n_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{tot}} P^0} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4} n_{\text{H}_2} RT}{n_{\text{C}_2\text{H}_6} V P^0}$$

La première expression de Q_r nous montre qu'une introduction de gaz inerte ($n_{\text{tot}} \nearrow$) à P constant déplace l'équilibre dans le sens direct. La dernière expression nous montre qu'une introduction de gaz inerte ($n_{\text{tot}} \nearrow$) à V constant n'a pas d'effet.

$$Q_r = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2 n_{\text{tot}} P^0}{(n_{\text{SO}_2})^2 n_{\text{O}_2} P} = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2 V P^0}{(n_{\text{SO}_2})^2 n_{\text{O}_2} RT}$$

Si $n_{\text{tot}} \nearrow$ à P constant, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect. Il ne se passe rien si le volume V est maintenu constant.

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}}$$

L'ajout d'un constituant inerte n'agit pas sur cet équilibre.

— On obtiendra le même résultat que pour la deuxième réaction.

Du gypse au dioxyde de soufre •

1. A l'équilibre,

$$K_a^0 = \frac{P(\text{SO}_3)}{P^0} \Rightarrow P(\text{SO}_3) = 0,7 \text{ Pa}$$

Ensuite, en considérant le deuxième équilibre :

$$K_b^0 = \frac{P(\text{SO}_2) P(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}{P(\text{SO}_3) (P^0)^{\frac{1}{2}}}$$

Sachant qu'il n'y a pas de SO_2 ni de O_2 dans l'état initial, on a $n(\text{SO}_2) = 2n(\text{O}_2)$, donc :

$$K_b^0 = \frac{2P(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{SO}_3) (P^0)^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow P(\text{O}_2) = 170 \text{ Pa}$$

et donc : $P(\text{SO}_2) = 2p(\text{O}_2) = 340 \text{ Pa}$.

2. (a) Comme $(d) = (c) - (a)$, on a :

$$\Delta_r G_d^0 = \Delta_r G_c^0 - \Delta_r G_a^0 \Leftrightarrow K_d^0 = \frac{K_c^0}{K_a^0} = 1,4 \cdot 10^5$$

- (b) Avec l'équilibre (c), on en déduit que $P(\text{SO}_3) = 1$ bar, et donc en reprenant les calculs pour l'équilibre (b), il vient $P(\text{SO}_2) = 9,28$ bar. L'ajout de silice a permis de considérablement favoriser la décomposition du gypse.

Equilibre en phase gazeuse ★

Il manquait les données ($\Delta_r H^0$ et S_m^0) pour calculer le $\Delta_r H^0$ et le $\Delta_r S^0$!

1. Pour répondre à cette question, on utilisera bien entendu les deux relations :

$$\Delta_r G^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 87,9 - 0,17T$$

et :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

On trouve : $K^0(500\text{K}) = 0,5$ et $K^0(800\text{K}) = 1380$

2. A l'équilibre, on a la relation :

$$K^0 = \frac{P_{\text{Cl}_2} P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5} P^0} = \frac{\tau^2 P}{(1-\tau)(1+\tau) P^0} = \frac{\tau^2}{1-\tau^2} \frac{P}{P^0}$$

On en déduit :

$$\tau = \sqrt{\frac{x}{1+x}}$$

avec $x = \frac{K^0 P^0}{P}$. Soit $\tau = 0,577$ pour $T = 500\text{K}$ et $P = 1$ bar.

3. (a) Si la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution de matière gazeuse, donc dans le sens indirecte.

- (b) $\tau = 0,22$.
4. (a) La réaction étant endothermique, une augmentation de température favorise la réaction dans le sens direct.
- (b) $\tau \approx 1$.

1. Réduction du germanium

- En écrivant l'équilibre de la réaction (2), on trouve qu'aux valeurs de V et T fournis, l'avancement final de la réaction vaut $\xi_e = 4,54 \text{ mol}$. On en déduit $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = 4,54 \text{ mol}$ et $n(\text{CO}) = 0,93 \text{ mol}$. On trouve ainsi $P(\text{CO}_2) = 12,0 \text{ bar}$ et $P(\text{CO}) = 2,5 \text{ bar}$.
- En calculant le quotient de réaction de (1) à l'instant initial et en le comparant à la constante d'équilibre, on trouve $Q_1 > K_1^0$. La réaction ne peut pas se faire dans le sens direct. Le germanium ne se forme pas.
- Il faut que les deux équilibres (1) et (2) soient vérifiés. On obtient alors $P(\text{CO}) = 0,4 \text{ bar}$ et $P(\text{CO}_2) = 0,32 \text{ bar}$. En supposant l'avancement de la réaction (1) nul (limite de l'équilibre de (1)), on peut en déduire :

$$V = \frac{n_0 RT}{P(\text{CO}) + 2P(\text{CO}_2)} = 0,759 \text{ m}^3$$

- Si on augmente le volume, comme le quotient de réaction est proportionnel au volume, on déplace l'équilibre dans le sens indirect.
- $V = 1,10 \text{ m}^3$.

Dissociation du tétraoxyde d'azote

- $\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{NO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 57,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$. La réaction est endothermique.
- Ici, comme on ne dispose pas du $\Delta_r S^0$ (et qu'on demande de le calculer à la question suivante), on va passer par la relation de Van't Hoff. En intégrant cette relation sur la température entre 298K et 320K :

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K^0}{dT} &= \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \\ \Leftrightarrow \ln K^0(298\text{K}) - \ln K^0(320\text{K}) &= \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{320\text{K}} + \frac{1}{298\text{K}} \right) \\ \Rightarrow K^0(298\text{K}) &= K^0(320\text{K}) \exp \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{320\text{K}} + \frac{1}{298\text{K}} \right) \end{aligned}$$

L'application numérique donne $K^0 = 3,30$.

3. On peut simplement calculer $\Delta_r S^0$ à partir des relations habituelles :

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = \frac{\Delta_r H^0}{T} + R \ln K^0$$

En appliquant la formule à $T = 320\text{K}$, on trouve $\Delta_r S^0 = 175 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur est bien positive car la réaction augmente le nombre de moles de gaz.

4. Pour déterminer ξ_{eq} , on construit tout d'abord un tableau d'avancement, en n'oubliant pas de rajouter une colonne comptabilisant la quantité totale de gaz (à faire à chaque fois que plusieurs gaz interviennent dans la réaction !):

	N_2O_4	2NO_2	qté totale gaz
EI	1	0	1
EF	$1 - \xi$	2ξ	$1 + \xi$

Pour calculer l'avancement, on applique la loi d'action des masses :

$$K^0(T) = Q_{r,\text{eq}} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P^0} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2 \times P}{x_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P^0} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2 \times P}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \times n_{\text{tot,gaz}} \times P^0}$$

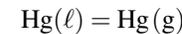
D'où, sachant que $P = P^0$:

$$K^0 = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2}{(1 - \xi_{\text{eq}})^2} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K^0}{K^0 + 4P}}$$

5. Etant donné qu'on considère une évolution isobare et isotherme, on a : $\Delta H = Q = \Delta_r H^0 \xi_{\text{eq}}$

Résolution de problème : pollution au mercure

Il s'agit d'étudier l'état d'équilibre de la réaction :



À l'équilibre, on a : $K^0 = \frac{P_{\text{Hg,eq}}}{P^0}$. Il nous faut donc calculer la constante d'équilibre à l'aide des données thermodynamiques :

$$K^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0}{RT} \right)$$

avec $T = 300\text{K}$, $\Delta_r H^0 = \Delta_{\text{vap}} H^0 = 60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = S_m^0(\text{Hg}(\text{g})) - S_m^0(\text{Hg}(\ell)) = 100\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$. Après application numérique, on trouve $P_{\text{Hg,eq}} = 0,6\text{ Pa}$. Ceci corres-

pond à une concentration massique $c_{\text{Hg}(\text{g})} = \frac{P_{\text{Hg,eq}} M_{\text{Hg}}}{RT} = 48\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La limite légale est donc dépassée.