

TD de thermochimie n° 2

Application du second principe (partie 2)

2 — Élimination du thiophène

1. On calcule $\Delta_r H^\circ = -125,8 - 20,6 - 114,9$ soit $\Delta_r H^\circ = -261,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est **exothermique**.

De même $\Delta_r S^\circ = 205,8 + 310,1 - 278,7 - 4 \times 130,6$ soit $\Delta_r S^\circ = -285,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 2 - 6 = -4 < 0$, donc $\Delta_r S^\circ < 0$ prévisible.

2. À 298 K, on calcule

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \times \Delta_r S^\circ = -176,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$. Avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ on calcule $K^\circ(298) = 8,0 \times 10^{30}$.

3. La réaction étant exothermique, elle est **favorisée à basse température**.

On a $\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$, donc la réaction est **favorisée à haute pression**.

4. On a $\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$, d'où

$$T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT \ln K^\circ - \Delta_r S^\circ}.$$

Pour $K^\circ = 12$, on a

$$T = \frac{261,3 \times 10^3}{8,314 \times \ln 12 + 285,20},$$

soit $T = 854 \text{ K}$.

La réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée à cette température, mais la cinétique est meilleure.

5. À l'équilibre, on a

$$K^\circ = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} (n_{\text{H}_2})^4} \left(\frac{P}{n_{\text{gaz}} P^\circ} \right)^{-3}.$$

En notant x l'avancement, on a $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = x$, $n_{\text{H}_2\text{S}} = x$, $n_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}} = 1 - x$, $n_{\text{H}_2} = 6 - 4x$ et $n_{\text{gaz}} = 7 - 3x$, d'où

$$K^\circ = \frac{x^2 (7 - 3x)^3}{(6 - 4x)^4 (1 - x)} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3.$$

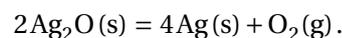
On a donc

$$P = (7 - 3x) \left(\frac{x^2}{(6 - 4x)^4 (1 - x) K^\circ} \right)^{1/3} P^\circ.$$

Avec $x = 0,999$, on calcule $P = 6,9 \text{ bar}$.

3 — Étude d'un équilibre

On considère l'équilibre



On mesure expérimentalement la pression (en bar) du système à différentes températures (en °C) :

T (en °C)	25	98	173	302
p (en bar)	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-2}$	0,554	20,5

1. La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ(T) = \frac{P(\text{O}_2, \text{éq})}{P^\circ}.$$

On en déduit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$.

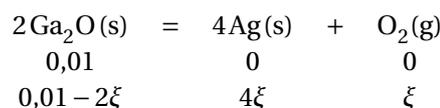
T (en K)	298,15	371,15	446,15	575,15
K°	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-2}$	0,554	20,5
$\Delta_r G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	21,2	11,6	2,19	-14,4

L'enthalpie libre standard de réaction est fonction décroissante de la température; la constante d'équilibre est donc fonction croissante de T (ce que l'on pouvait déduire directement du tableau!).

2. On a $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. On peut effectuer une régression linéaire à partir des données $(T, \Delta_r G^\circ(T))$; on obtient pour ordonnée à l'origine $\Delta_r H^\circ = 55,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est **endothermique**.

3. À $T = 98 \text{ °C}$, on a $P(\text{O}_2, \text{éq}) = 2,35 \times 10^{-2} \text{ bar} = 2,35 \times 10^3 \text{ Pa}$.



L'avancement à l'équilibre se déduit de la loi des gaz parfaits :

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{éq}} V}{RT} = \frac{2,35 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{8,314 \times 371,15}$$

soit $\xi_{\text{éq}} = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Il reste donc $6,96 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'oxyde d'argent.

4. D'après la question précédente, $\xi_{\text{éq}}$ est fonction croissante de V . L'état final est un état d'équilibre tant qu'il reste de l'oxyde d'argent, c'est-à-dire tant que

$$n - 2\xi_{\text{éq}} = n - \frac{2P_{\text{éq}} V}{RT} > 0.$$

Notons

$$V_m = \frac{nRT}{2P_{\text{éq}}}.$$

Pour $V \leq V_m$, on a $P = P_{\text{éq}} = 2,35 \times 10^3$ Pa.

Pour $V > V_m$, tout l'oxyde d'argent est consommé, et on a formé $\xi_f = n/2 = 0,005$ mol d'oxygène.

La pression est alors donnée par

$$P(V) = \frac{nRT}{2V}.$$

On obtient une branche d'hyperbole.

On veut $2\xi_{\text{éq}} = \frac{2n}{100}$, soit $\xi_{\text{éq}} = 10^{-4}$ mol.

Soit n_1 la quantité d'oxygène introduite. La quantité finale est $n_1 + \xi_{\text{éq}}$, et

$$P_{\text{éq}} = \frac{(n_1 + \xi_{\text{éq}})RT}{V}.$$

On en déduit $n_1 = 1,4 \times 10^{-3}$ mol.

4 — Dismutation de FeO

On considère l'équilibre entre solides



L'enthalpie standard, exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, est reliée à la température, exprimée en K, par

$$\Delta_r G^\circ(T) = -56 + 66 \times 10^3 T.$$

1. Les constituants étant tous solides, leurs activités valent $a_i = 1$. Le quotient réactionnel vaut donc $Q_r = 1$. On a donc

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = \Delta_r G^\circ(T).$$

2. L'équilibre correspond à $\Delta_r G(T_{\text{éq}}) = 0$, soit

$$T_{\text{éq}} = 848,5 \text{ K}.$$

3. Si $T > T_{\text{éq}}$, on a $\Delta_r G(T) > 0$, et l'équation se produit dans le sens \leftarrow de formation de l'oxyde ferreux.

Si $T < T_{\text{éq}}$, on a $\Delta_r G(T) < 0$, et l'équation se produit dans le sens \rightarrow de consommation de l'oxyde ferreux jusqu'à sa disparition (rupture d'équilibre pour $T \neq T_{\text{éq}}$).

L'oxyde ferreux est donc stable pour $T > T_{\text{éq}}$.

5 — Équilibre de Boudouard

1. L'équilibre correspond à

$$K^\circ(T) = \frac{a(\text{CO})_{\text{éq}}^2}{a(\text{CO}_2)_{\text{éq}}} = \frac{n_{\text{CO,éq}}^2}{n_{\text{CO}_2,\text{éq}} n_{\text{tot}} P^\circ}. \quad (1)$$

Imposer T fixe la valeur de K° . On peut alors ensuite imposer la valeur de P ; la composition du système à l'équilibre sera alors déterminée par l'équation (1).

2. On a initialement $n_{\text{tot}} = 2,0$ mol.

On a donc comme $P = P^\circ$:

$$a(\text{CO}_2) = \frac{0,4}{2,0} \quad \text{et} \quad a(\text{CO}) = \frac{1,6}{2,0}$$

d'où

$$Q_r = \frac{(1,6/2,0)^2}{0,4/2,0} = 3,2.$$

On en déduit

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r \\ &= -4,2 \times 10^3 + 8,314 \times 1000 \times \ln(3,2) \end{aligned}$$

soit

$$\Delta_r G = 5,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a $\Delta_r G > 0$: le système n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens \leftarrow .

3. On calcule

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4,2 \times 10^3}{8,314 \times 1000}\right)$$

soit $K^\circ = 1,66$.

4. En notant ξ l'avancement de la réaction, on a

$$n(\text{CO}_2) = 0,4 - \xi; \quad n(\text{CO}) = 1,6 + 2\xi \quad \text{et} \quad n_{\text{tot}} = 2 + \xi.$$

L'équilibre correspond donc à

$$\frac{(1,6 + 2\xi)^2}{(0,4 - \xi)(2 + \xi)} = 3,2.$$

La résolution de cette équation du second degré mène à deux racines :

$$\xi_1 = -1,45 \quad \text{et} \quad \xi_2 = -0,15.$$

La première donne $n(\text{CO}) < 0$ à l'équilibre, ce qui est impossible. On retient donc la solution $\xi_{\text{éq}} = -0,15$ mol.

On a donc

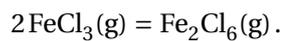
$$n(\text{CO}_2, \text{éq}) = 0,55; \quad n(\text{CO}) = 1,3 \quad \text{et} \quad n_{\text{tot}} = 1,85.$$

On en déduit les pressions partielles

$$P(\text{CO}, \text{éq}) = 0,70 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2, \text{éq}) = 0,70 \text{ bar}$$

6 — Dimérisation du perchlorure de fer (III)

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation du perchlorure de fer (III)



On note $K^\circ(T)$ sa constante d'équilibre à la température T . La réaction se déroule sous une pression totale constante $P_{\text{tot}} = 2,0$ bar. À la température $T_1 = 650$ K, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 175$ et à la température $T_2 = 750$ K elle vaut $K^\circ(T_2) = 20,8$. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Initialement, le système maintenu à la température T_2 contient une quantité de matière n_1 de monomère FeCl_3 et autant de dimère. On note n_{tot} la quantité de matière totale du système.

1. Le quotient de réaction est donné par

$$Q_r = \frac{a(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}{a(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{P(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)P^\circ}{P(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}{n_{\text{tot}}} P \left(\frac{n_{\text{tot}}}{n(\text{FeCl}_3)P} \right)^2 P^\circ$$

soit comme $n_{\text{tot}} = n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) + n(\text{FeCl}_3)$:

$$Q_r = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)[n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) + n(\text{FeCl}_3)] P^\circ}{n(\text{FeCl}_3)^2 P_{\text{tot}}}.$$

2. Initialement, on calcule

$$Q_r = \frac{n_1 \times 2n_1}{n_1^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} = \frac{2P^\circ}{P_{\text{tot}}} = 1.$$

On a $Q_r \neq K^\circ(T_2)$: **le système n'est pas à l'équilibre.**

Comme $Q_r < K^\circ(T_2)$, on a $\Delta_r G < 0$: le système évolue spontanément dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.

3. La loi de Van't Hoff s'écrit

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

d'où

$$\int_{K^\circ(T_1)}^{K^\circ(T_2)} d(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

On en déduit

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln(K^\circ(T_2)/K^\circ(T_1))}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8,314 \times \frac{\ln(20,8/175)}{\frac{1}{650} - \frac{1}{750}}$$

soit $\Delta_r H^\circ = -86,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est **exothermique**.

4. La réaction s'accompagnant d'une diminution de la quantité de gaz, on prévoit $\Delta_r S^\circ < 0$.

On a

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K^\circ(T).$$

En prenant T_2 et $K^\circ(T_2)$, on calcule

$$\Delta_r S^\circ = \frac{-86,3 \times 10^3}{750} + 8,314 \text{ times} \ln(20,8)$$

soit $\Delta_r S^\circ = -89,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a bien $\Delta_r S^\circ < 0$.

5. La réaction étant exothermique, une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens indirect (endothermique) $\xleftarrow{2}$.

6. On complète le tableau d'avancement, en notant la composition à l'équilibre à l'aide du taux de dimérisation.

2FeCl_3	$=$	Fe_2Cl_6	n_{tot}
n		0	n
$n - 2\xi$		ξ	$n - \xi$
$n(1 - 2\alpha)$		$n\alpha$	$n(1 - \alpha)$

À l'équilibre on a

$$K^\circ(T_2) = \frac{n\alpha \cdot n(1 - \alpha)}{n^2(1 - 2\alpha)^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}$$

soit comme $P_{\text{tot}} = 2P^\circ$

$$K^\circ(T_2) = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{(1 - 2\alpha)^2}.$$

Il s'agit de résoudre l'équation du second degré

$$[8K^\circ(T_2) + 1]\alpha^2 - [8K^\circ(T_2) + 1]\alpha + 2K^\circ(T_2) = 0$$

soit

$$167,4\alpha^2 - 167,4\alpha + 41,6 = 0.$$

Cette équation admet deux racines :

$$\alpha = 0,461 \quad \text{et} \quad \alpha = 0,539.$$

La quantité de FeCl_3 restant devant être positive, il faut $\alpha < 0,5$.

La solution à retenir est $\alpha = 0,461$.