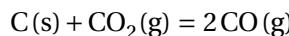


TD de thermochimie n° 2

Solution

1 — Réaction de Boudouard

Pour la réaction de Boudouard



on donne $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 120,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. On a $\Delta_r G(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Il faut déterminer $\Delta_r S^\circ$ pour pouvoir calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ à une autre température. En particulier, à $T = 298 \text{ K}$, on a

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298 \text{ K})}{298} = 175,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On a alors

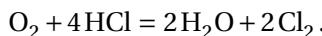
$$\Delta_r G^\circ(400 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 400\Delta_r S^\circ = 172,5 - 400 \times 0,1755$$

soit $\Delta_r G^\circ(400 \text{ K}) = 102,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on peut donc prévoir que $\Delta_r S^\circ > 0$, ce qui confirme le calcul précédent.

2 — Équilibre de Deacon

On peut régénérer le dichlore à partir du chlorure d'hydrogène selon la réaction en phase gazeuse



On donne $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. On peut écrire

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) \\ &\quad - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl})\end{aligned}$$

car O_2 et Cl_2 sont dans leur état standard de référence sous phase gazeuse dans les conditions données.

On en déduit

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = \frac{2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ}{4}$$

soit $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -92,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. À partir des grandeurs de formation, on peut calculer

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f G^\circ(\text{HCl})$$

soit $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -76,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À $T = 298 \text{ K}$ on a

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 298\Delta_r S^\circ$$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298 \text{ K})}{298} = -124,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On en déduit, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -114 + 0,1248T$$

3 — Formation du monoxyde de fer

L'enthalpie libre standard de réaction est fonction affine de la température, selon

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

On détermine la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (à la calculatrice), et on obtient

$$\Delta_r H^\circ = -263,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ = -64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- La réaction est exothermique.
- Le signe $\Delta_r S^\circ < 0$ était prévisible, la réaction s'accompagnant de la diminution de la quantité de gaz.

4 — Dissociation du carbonate de calcium

Dans un récipient de 10 L, on introduit 20 g de calcaire CaCO_3 à $820 \text{ }^\circ\text{C}$. Il se produit la réaction



On mesure une pression $P = 0,2 \text{ bar}$. Le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait.

1. Pour les espèces solides, les activités sont

$$a(\text{CaCO}_3\text{(s)}) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{CaO(s)}) = 1.$$

Le CO_2 étant seul gaz présent, sa pression partielle est égale à la pression totale P . On a donc

$$a(\text{CO}_2) = \frac{P}{P^\circ}.$$

On a $n(\text{CO}_2) = \xi$; l'équation d'état du gaz parfait s'écrit alors

$$PV = \xi RT.$$

On en déduit

$$\xi = \frac{PV}{RT} = \frac{0,2 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times (820 + 273)}$$

soit $\xi = 2,20 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

2. D'après la stœchiométrie de la réaction, il faut introduire $n_0 = \xi$ moles de carbonate de calcium.

La masse molaire de CaCO_3 est $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il faut donc introduire une masse $m = \xi M$, soit $m = 2,2 \text{ g}$.

3. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on en déduit $\Delta_r S^\circ > 0$.

5 — Équilibre d'isomérisation

1. L'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques standard :

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(B) - \mu^\circ(A)$$

soit $\Delta_r G^\circ = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Pour un avancement ξ , partant d'une mole d'isobutane, on a

$$n(A) = 1 - \xi \quad \text{et} \quad n(B) = \xi.$$

La quantité totale de gaz étant de 1 mole tout au long de la réaction, les pressions partielles des espèces sont

$$P(A) = (1 - \xi)P \quad \text{et} \quad P(B) = \xi P.$$

L'enthalpie libre s'exprime en fonction des potentiels chimiques selon

$$G(T, P, \xi) = n(A)\mu(A) + n(B)\mu(B).$$

On a

$$\mu(A) = \mu^\circ(A) + RT \ln \left[\frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right]$$

et

$$\mu(B) = \mu^\circ(B) + RT \ln \left[\frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

d'où

$$G(\xi) = \mu^\circ(A) + \xi(\mu^\circ(B) - \mu^\circ(A)) + (1 - \xi)RT \ln \left[\frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right] + \xi RT \ln \left[\frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

3. L'enthalpie libre de réaction est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \frac{\partial G}{\partial \xi} = \mu^\circ(B) - \mu^\circ(A) - RT \ln \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \\ &\quad - RT \frac{(1 - \xi)}{1 - \xi} + RT \ln \frac{\xi P}{P^\circ} + \xi \frac{RT}{\xi} \end{aligned}$$

soit

$$\Delta_r G = \mu^\circ(B) - \mu^\circ(A) + RT \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right).$$

L'équilibre est donné par $\Delta_r G(\xi_{\text{éq}}) = 0$, soit

$$\mu^\circ(B) - \mu^\circ(A) + RT \ln \frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} = 0.$$

On a donc

$$\frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} = \exp \left(\frac{\mu^\circ(A) - \mu^\circ(B)}{RT} \right)$$

d'où

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{\exp \left(\frac{\mu^\circ(A) - \mu^\circ(B)}{RT} \right)}{1 + \exp \left(\frac{\mu^\circ(A) - \mu^\circ(B)}{RT} \right)}.$$

On calcule $\xi_{\text{éq}} = 0,29$.

On peut calculer la constante d'équilibre à partir de

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0.$$

À $T = 298 \text{ K}$ on obtient $K^\circ = 0,40$.

6 — Fabrication du ciment

1. On calcule

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &\quad - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) \end{aligned}$$

soit $\Delta_f H^\circ = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

On calcule

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3S_m^\circ(\text{CO}_2) - 3S_m^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &\quad - S_m^\circ(\text{SiO}_2) \end{aligned}$$

soit $\Delta_r S^\circ = 453,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a $\Delta_r S^\circ > 0$, ce qui est prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

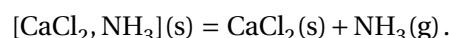
2. La masse molaire du calcaire est $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une tonne de calcaire correspond donc à $n = \frac{10^6}{100} = 10^4 \text{ mol}$ de $\text{CaCO}_3(s)$.

La quantité de calcaire en cours de réaction étant $n - 3\xi$, la fin de réaction correspond à $\xi_f = n/3$.

L'énergie nécessaire est donnée par $\Delta H = Q_p = \xi_f \Delta_r H^\circ$, soit $Q_p = 1,4 \times 10^6 \text{ kJ}$.

7 — Décomposition d'un complexe solide

On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide chlorure de calcium-ammoniac :



1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\text{CaCl}_2(s)) \cdot a_{\text{éq}}(\text{NH}_3(g))}{a_{\text{éq}}([\text{CaCl}_2, \text{NH}_3](s))} = \frac{P_{\text{éq}}(\text{NH}_3)}{P^\circ}$$

soit $K^\circ = \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ}$ car l'ammoniac est le seul gaz présent.

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} \\ &= -RT \left[A - \frac{B}{T} \right] = RB - RAT. \end{aligned}$$

En identifiant avec $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, on obtient

$$\Delta_r H^\circ = RB \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = RA,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 77,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a $\Delta_r S^\circ > 0$, ce qui était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

2.a) On cherche à savoir si l'équilibre peut-être réalisé à 500 K sous la pression $P^\circ = 1$ bar.

À $T = 500$ K, la pression est entièrement déterminée à l'équilibre et vaut

$$P_{\text{éq}} = P^\circ \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) = 1,86 \text{ bar.}$$

L'équilibre ne peut donc pas être atteint dans les conditions initiales données.

Comme $Q_r = \frac{P}{P^\circ} = 1$ dans les conditions de l'expérience, on peut former

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = RT \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{éq}}}.$$

On a donc $\Delta_r G < 0$: la réaction évolue dans le sens de la décomposition du complexe, jusqu'à sa disparition.

Dans l'état final, on a donc 0,1 mol de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ et de $\text{NH}_3(\text{g})$.

2.b) L'avancement final vaut $\xi_f = n = 0,1$ mol. Le transfert thermique reçu par la système au cours de la réaction vaut donc $Q = n\Delta_r H^\circ$, soit $Q = 7,79 \text{ kJ}$.

8 — Étude d'un équilibre

1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\text{CuBr}(\text{s}))^2 \cdot a_{\text{éq}}(\text{Br}_2(\text{g}))}{a_{\text{éq}}(\text{CuBr}_2(\text{s}))^2} = \frac{P_{\text{éq}}(\text{Br}_2)}{P^\circ}$$

soit $K^\circ = \frac{P}{P^\circ}$ car le dibrome est le seul gaz présent.

Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction de l'équilibre considéré. Commenter les résultats obtenus.

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P}{P^\circ} \\ &= -RT \left[2,5 - \frac{8008}{T} \right] = 8008R - 2,5RT. \end{aligned}$$

En identifiant avec $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, on obtient

$$\Delta_r H^\circ = 8008R \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 2,5R,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 66,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est **endothermique** car $\Delta_r H^\circ > 0$.

Le signe $\Delta_r S^\circ > 0$ était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

2. Calculons la pression à l'équilibre à $T = 473$ K :

$$P = P^\circ \exp\left(2,5 - \frac{8008}{473}\right) = 5,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.}$$

Soit n_0 la quantité de CuBr_2 introduite. À chaque instant, on a

$$n(\text{CuBr}_2) = n_0 - 2\xi; \quad n(\text{CuBr}) = 2\xi; \quad n(\text{Br}_2) = \xi.$$

À l'équilibre, l'équation d'état des gaz parfait permet d'écrire

$$PV = \xi_{\text{éq}} RT$$

d'où

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{PV}{RT} = \frac{5,4 \times 10^{-2} \times 10^{-3}}{8,41 \times 473} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol.}$$

On a donc

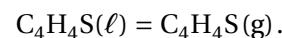
$$n(\text{CuBr}_2)_{\text{éq}} = 0,01 \text{ mol}, \quad n(\text{CuBr})_{\text{éq}} = 2,8 \times 10^{-8} \text{ mol},$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{éq}} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol}.$$

9 — Purification d'un coupe pétrolière

1. La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle se produit l'équilibre diphasé liquide-vapeur.

Considérons la transformation



Son enthalpie standard de réaction est

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell)) = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La constante d'équilibre a s'exprime en fonction des activités des constituants à l'équilibre, soit

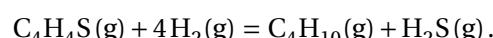
$$K^\circ = \frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}.$$

D'après la relation $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$, on en déduit

$$P_{\text{sat}} = P^\circ \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = 0,30 \text{ bar.}$$

La pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K vaut $P_{\text{sat}} = 0,30 \text{ bar}$.

2. On envisage l'élimination du thiophène par la réaction



2.a) On détermine

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g}))$$

$$\text{soit } \Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même on obtient $\Delta_r G^\circ = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La constante d'équilibre est donnée par

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

$$\text{On obtient } K^\circ = 4,3 \times 10^{29}.$$

2.b) On utilise la relation de Van't Hoff :

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

d'où

$$\ln K^\circ(T') - \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right).$$

On a donc

$$K^\circ(T') = K^\circ(T) \exp \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right).$$

On calcule $K^\circ(700 \text{ K}) = 8,8 \times 10^2$.

2.c) Complétons le tableau d'avancement. L'équilibre cherché correspond à $\xi_{\text{éq}} = 0,999 \text{ mol}$.

| | | |
|-----------------------------------|---------------------------|---|
| $\text{C}_4\text{H}_4\text{S(g)}$ | $+ 4\text{H}_2(\text{g})$ | $= \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$ |
| 1 | 6 | 0 0 |
| $1 - \xi$ | $6 - 4\xi$ | $\xi \xi$ |
| 0,001 | 2,004 | 0,999 0,999 |

La quantité totale de gaz dans l'état d'équilibre vaut $n_g = 4,003 \text{ mol}$.

L'activité d'une espèce gazeuse B_i s'écrit

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_g} \frac{P}{P^\circ}.$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{a(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot a(\text{H}_2\text{S})}{a(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot a(\text{H}_2)^4}$$

soit

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot n(\text{H}_2\text{S})}{n(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot n(\text{H}_2)^4} n_g^3 \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3 \\ &= \frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \times (4,003)^3 \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3. \end{aligned}$$

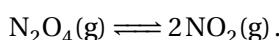
On en déduit

$$P = \frac{4,003}{10^{1/3}} \left(\frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \right)^{1/3} P^\circ.$$

On calcule $P = 7,3 \text{ bar}$.

10 — Dimérisation du dioxyde d'azote

On introduit dans un récipient de volume $V = 1,0 \text{ L}$, à la température $T = 298 \text{ K}$, $n_0 = 12,5 \text{ mmol}$ de tétraoxyde d'azote N_2O_4 . Un capteur de pression donne la pression totale P dans le récipient. Il se produit une dissociation partielle selon



1. Sachant que la pression finale P_f dans le récipient est égale à 0,39 bar, calculer l'avancement ξ de la réaction.

2. Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ à 298 K.

3. On désire déterminer $\Delta_r H^\circ$ entre 298 K et 348 K. On suppose cette grandeur constante sur ce domaine de température.

Proposer une méthode utilisant le matériel suivant : récipient de volume $V = 1 \text{ L}$, thermostat réglable, thermomètre et capteur de pression.

On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

12 — 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

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

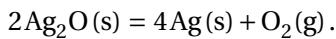
On a donc

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

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

13 — 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. Établir l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ en commenter ses valeurs.

2. Évaluer $\Delta_f H^\circ$ de l'oxyde d'argent à 25 °C en commenter son signe.

Dans un récipient à 98 °C initialement vide, on introduit 0,01 mol d'oxyde d'argent.

3. Donner la pression à l'équilibre et la quantité restante d'oxyde si le volume est fixé à 2 L.

4. À la même température, on augmente le volume du récipient. Que se passe-t-il? Étudier et représenter $P = f(V)$.

Combien faudrait-il introduire d'oxygène pour limiter la décomposition de 0,01 mol d'oxyde dans un volume de 2 L à 98 °C à 2 %?

14 — Dismutation de FeO

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 $\xleftarrow{2}$ 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 $\xrightarrow{1}$ 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 $T > T_{\text{éq}}$.

15 — Équilibre de Boudouard

1. L'équilibre correspond à

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

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

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 $\xleftarrow{2}$.

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 $\xi_{\text{éq}} = -0,15 \text{ mol}$.

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

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

16 — Dimérisation du perchlorure de fer (III)

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

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

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

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

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

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

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

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 $\alpha < 0,0$.

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