

TD T3**Evolution et équilibre d'un système physico-chimique.**

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Prévoir le sens d'évolution d'un système dans un état donné en calculant l'affinité chimique, ou en évaluant la position de Q_r par rapport à K° (T32)	Exo <u>3</u> , <u>4</u> , 5, 6, 7, 8
Calculer une enthalpie, une entropie ou une enthalpie libre standard de réaction, à partir de données thermodynamiques ou de la loi de Hess (T33)	Exo <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , 7
Justifier ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction (T34)	Exo <u>2</u> , <u>3</u>
Utiliser les relations fondamentales entre grandeurs standard de réaction pour déduire l'une de l'autre (T35)	Exo <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , 5, 7
Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque (T36)	Exo <u>1</u> , <u>4</u>
Déterminer une enthalpie libre, une enthalpie et une entropie standard de réaction à partir de valeurs de $K^\circ(T)$ à différentes températures (T37)	Exo <u>1</u> , <u>2</u> , 5
Savoir déterminer la composition d'un système à l'équilibre à partir de la donnée de la constante thermodynamique d'équilibre, et inversement (T38)	Exo <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , 5, 8

WARNING ! LES ERREURS LES PLUS CLASSIQUES...

- Calcul de $\Delta_r G^\circ(T)$ à l'aide de la relation : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$: **prendre garde aux unités** car $\Delta_r H^\circ(T)$ est souvent exprimé en kJ mol^{-1} , alors que $\Delta_r S^\circ(T)$ est généralement en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.
- **Ne pas confondre quotient réactionnel Q_r et constante thermodynamique d'équilibre K°** , qui ne s'identifient que lorsque le système est à l'équilibre physico-chimique.
- Alors que $\Delta_r H(P, T, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$ est une approximation souvent acceptable (exacte si le système ne contient que des gaz parfaits et des mélanges idéaux en phases condensées), $\Delta_r G(P, T, \xi) = -\mathcal{A} \neq \Delta_r G^\circ(T)$ en toute généralité. En effet, $\Delta_r G(P, T, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r$

Donnée commune à tous les exercices : $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

QCM DE COURS

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

- 1/ L'entropie molaire standard d'un corps pur simple dans son état standard de référence à la température T est nulle.
- 2/ On peut confondre enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction pour des corps purs et des mélanges idéaux, tout comme on peut confondre enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction dans ces conditions.
- 3/ L'entropie standard de la réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est négative à 298 K.
- 4/ A température et pression fixées, $\Delta_r G^\circ < 0$ pour une évolution spontanée du système.

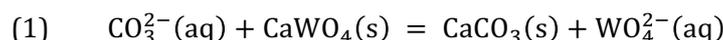
5/ Le quotient réactionnel d'une réaction ne dépend que de la température.

6/ La constante d'équilibre thermodynamique diminue si la température augmente pour une réaction exothermique.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (*) : COMPOSES DU TUNGSTENE

Le traitement aqueux en milieu carbonate du tungstate de calcium repose sur la réaction suivante :



1/ Calculer les valeurs de la constante thermodynamique d'équilibre à 200 °C.

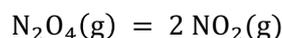
2/ Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, grandeurs supposées indépendantes de la température.

Données thermodynamiques :

T en °C	175	200	250
$\Delta_r G_1^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	-0,71	-1,41	-2,67

EXERCICE 2 (**): DISSOCIATION DU TETRAOXYDE DE DIAZOTE

On considère $n_0 = 1,00$ mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ à $T_0 = 298$ K et $P = 2$ bar fixées, qui peut se dissocier en dioxyde d'azote selon la réaction d'équation :



1/ Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis la calculer.

2/ Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de deux manières différentes.

3/ En déduire l'avancement à l'équilibre dans les conditions de la réaction. Commenter.

4/ Calculer la variation d'enthalpie libre du système ΔG .

5/ Montrer que l'entropie créée S_c lors de la transformation est très simplement reliée à ΔG . Calculer cette entropie créée et commenter.

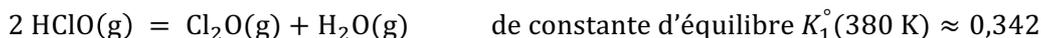
Données thermodynamiques :

Composé	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$		$\text{NO}_2(\text{g})$		
$S_m^\circ (\text{J mol}^{-1})$ à 298 K	304		240		

T (/K)	280	290	298	310	330
K°	0,033	0,077	0,147	0,358	1,38

EXERCICE 3 (): DECOMPOSITION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX EN PHASE GAZEUSE [CCP MP 2016]**

En phase gazeuse, à 380 K, l'acide hypochloreux peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl_2O et de la vapeur d'eau, suivant la réaction (1) d'équation :



1/ Calculer, à $T_0 = 298 \text{ K}$, l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de la réaction (1). Le signe de $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$ était-il prévisible ?

2/ En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction (1), en détaillant soigneusement la démarche. Commenter le résultat obtenu.

3/ Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux $\Delta_f H_{\text{HClO}}^\circ(298 \text{ K})$ en phase gazeuse à 298 K.

4/ Calculer, à 380 K, l'enthalpie libre de la réaction dans le cas où l'on dispose initialement d'un système fermé de volume V contenant de l'acide hypochloreux HClO sous une pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,900 \text{ bar}$ et un mélange équimolaire de Cl_2O et de H_2O la pression totale étant $p_{\text{tot}} = 1,013 \text{ bar}$. Préciser alors le sens d'évolution du système.

5/ Préciser la composition du système obtenu à l'équilibre.

Données :

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\text{Cl}_2\text{O}(\text{g}) :$	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 80,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ(298 \text{ K}) = 266,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) :$	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = -241,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ(298 \text{ K}) = 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{HClO}(\text{g}) :$		$S_m^\circ(298 \text{ K}) = 236,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

EXERCICE 4 (): DECOMPOSITION DE L'OXYDE DE CUIVRE (+II)**

On considère l'équilibre de décomposition de $\text{CuO}(\text{s})$:



On donne, à 298 K :

Composé	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	- 157,3	- 168,6
$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	- 129,7	- 146,0

On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

Dans un réacteur de $V = 1 \text{ L}$, maintenu à haute température (1275 K), on place : 0,1 mol de $\text{CuO}(\text{s})$; 0,01 mol de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$; n mol de $\text{O}_2(\text{g})$.

1/ Calculer la constante d'équilibre à 298 K, puis à 1275 K.

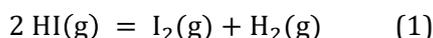
2/ Calculer numériquement le quotient réactionnel Q_r et l'affinité chimique \mathcal{A} dans les deux cas suivants : $n = n_1 = 2,00 \text{ mmol}$ et $n = n_2 = 3,00 \text{ mmol}$. Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution du système.

3/ Déterminer, dans le premier cas, les quantités de matière à l'équilibre.

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 5 (**): ETUDE D'UN EQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

On étudie l'équilibre suivant en phase gazeuse :



à la température $T = 900 \text{ K}$. Dans un réacteur vide de volume $V = 600 \text{ mL}$, on introduit 200 mmol d'iodure d'hydrogène gazeux. Lorsque l'équilibre est établi, la pression partielle en dihydrogène $p(\text{H}_2)$ est égale à $3,10 \text{ bar}$.

1/ Calculer la pression initiale dans le réacteur P_i , ainsi que la pression totale à l'équilibre, notée P_{eq} .

2/ Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre K_1° en fonction de $p(\text{H}_2)$ et P_{eq} . Calculer sa valeur à 900 K .

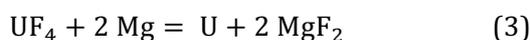
3/ Le mélange gazeux initial est désormais constitué comme suit : 200 mmol d'iodure d'hydrogène gazeux, 100 mmol de dihydrogène gazeux et 100 mmol de diiode gazeux. Le système est-il à l'équilibre ? Si ce n'est pas le cas, dans quel sens le système évolue-t-il ?

4/ On renouvelle l'expérience à la température $T' = 769 \text{ K}$, ce qui permet de déterminer la constante d'équilibre à cette température : $K_1'^\circ = 2,18 \times 10^{-2}$. En déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction, et en donner une valeur approchée (on se placera dans l'approximation d'ELLINGHAM).

5/ Calculer la valeur de l'entropie standard de réaction à 900 K .

EXERCICE 6 (**+): REDUCTION DU TETRAFLUORURE D'URANIUM EN METALLURGIE

Le magnésium est utilisé dans l'élaboration de métaux réputés difficiles à obtenir par réduction de leurs oxydes, chlorures ou fluorures. C'est le cas de l'uranium, dont le tétrafluorure peut être réduit par le magnésium en phase condensée selon la réaction d'équation :

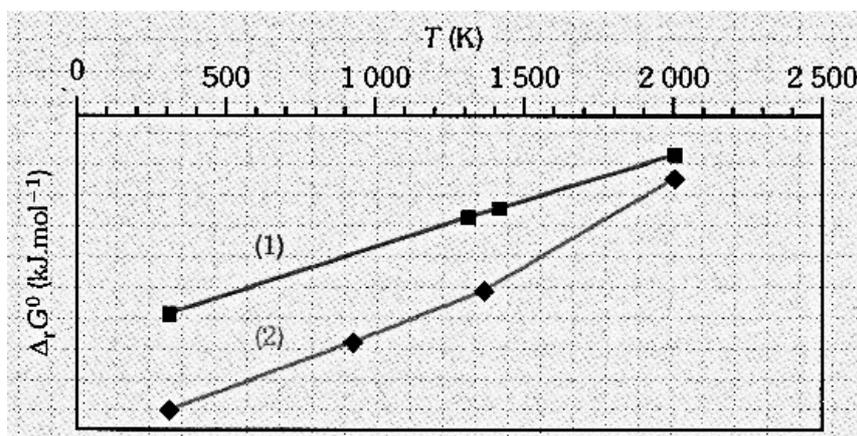


UF_4 , MgF_2 , U et Mg ne sont pas miscibles en phases condensées.

1/ Ecrire les équations de formation de UF_4 et de MgF_2 à partir d'une mole de $\text{F}_2(\text{g})$ (équations (1) et (2)). Quelle est la relation entre (1), (2) et (3) ?

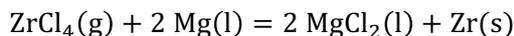
2/ Sur la figure ci-dessous, on a représenté les variations des enthalpies libres standard des réactions (1) et (2) en fonction de la température, dans l'approximation d'Ellingham. A quel phénomène les changements de pente notifiés par les deux points représentés sur chaque courbe correspondent-ils ?

3/ Exprimer l'affinité chimique de la réaction (3). Justifier alors graphiquement que la réaction (3) est totale dans l'intervalle de température considéré (ie l'équilibre ne peut jamais être atteint pour cette réaction).



EXERCICE 7 (*) : ELABORATION DU ZIRCONIUM**

Le zirconium est utilisé comme gaine des barreaux de combustible nucléaire. Industriellement, il est obtenu selon le procédé Kroll. Une des étapes de ce procédé consiste en la réduction, à 800 °C, et sous atmosphère d'argon de 1 bar, du tétrachlorure de zirconium $ZrCl_4$:



On considèrera que les phases condensées ne sont pas miscibles. On fournit les données suivantes à 298 K :

	Zr(s)	Mg(s)	ZrCl ₄ (s)	MgCl ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$			-980,5	-641,3
$S_m^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	39,0	86,2	181,6	89,6
Changements d'état (enthalpies standard en kJ mol⁻¹)	$T_{\text{fus}} = 1855 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 14,0$	$T_{\text{fus}} = 650 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 9,2$	$T_{\text{sub}} = 437 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T_{\text{sub}}) = 103,1$	$T_{\text{fus}} = 712 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 43,1$

1/ Montrer que la représentation de $\Delta_r G^\circ(T)$ est un ensemble de segments de droite, pourvu que soient remplies certaines conditions. Justifier le changement de pente à 331 °C.

2/ Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, puis $\Delta_r G^\circ$ à 800 °C.

3/ Exprimer l'affinité chimique de la réaction en fonction de T et de la pression partielle de $ZrCl_4$.

4/ Dans les conditions industrielles, la pression partielle de $ZrCl_4$ est maintenue à 0,1 bar.

4.a/ Montrer que sa réduction est effective à la température de 800 °C.

4.b/ Préciser si la réaction est totale, quantitative ou limitée.

EXERCICE 8 (*) : EQUILIBRES AVEC CHANGEMENT D'ETAT**

On considère les deux équilibres suivants :



À 850 K, les constantes de ces deux équilibres sont respectivement $K_1^\circ = 2220$ et $K_2^\circ = 21,2$.

À température ambiante, on introduit de l'oxyde mercurique dans un récipient de volume $V = 2,24$ L dans lequel on a préalablement fait le vide. Ce récipient de volume constant est ensuite porté à 850 K de telle sorte qu'on ait à l'équilibre du mercure, du dioxygène et de l'oxyde mercurique.

1/ Montrer que tout le mercure est présent sous forme gazeuse.

On introduit ensuite dans le récipient, maintenu à température constante de 850 K, du mercure en quantité croissante jusqu'à ce qu'apparaissent les premières traces de mercure liquide.

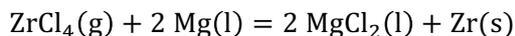
2/ Déterminer $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{Hg})$ à l'équilibre.

3/ Déterminer la masse de mercure introduite pour obtenir la première goutte de mercure liquide.

Données : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $M(\text{Hg}) = 201 \text{ g mol}^{-1}$

EXERCICE 7 (*) : ELABORATION DU ZIRCONIUM**

Le zirconium est utilisé comme gaine des barreaux de combustible nucléaire. Industriellement, il est obtenu selon le procédé Kroll. Une des étapes de ce procédé consiste en la réduction, à 800 °C, et sous atmosphère d'argon de 1 bar, du tétrachlorure de zirconium $ZrCl_4$:



On considèrera que les phases condensées ne sont pas miscibles. On fournit les données suivantes à 298 K :

	Zr(s)	Mg(s)	ZrCl ₄ (s)	MgCl ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$			-980,5	-641,3
$S_m^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	39,0	86,2	181,6	89,6
Changements d'état (enthalpies standard en kJ mol⁻¹)	$T_{\text{fus}} = 1855 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 14,0$	$T_{\text{fus}} = 650 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 9,2$	$T_{\text{sub}} = 437 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T_{\text{sub}}) = 103,1$	$T_{\text{fus}} = 712 \text{ °C}$ $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) = 43,1$

1/ Montrer que la représentation de $\Delta_r G^\circ(T)$ est un ensemble de segments de droite, pourvu que soient remplies certaines conditions. Justifier le changement de pente à 331 °C.

2/ Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, puis $\Delta_r G^\circ$ à 800 °C.

3/ Exprimer l'affinité chimique de la réaction en fonction de T et de la pression partielle de $ZrCl_4$.

4/ Dans les conditions industrielles, la pression partielle de $ZrCl_4$ est maintenue à 0,1 bar.

4.a/ Montrer que sa réduction est effective à la température de 800 °C.

4.b/ Préciser si la réaction est totale, quantitative ou limitée.

EXERCICE 8 (*) : EQUILIBRES AVEC CHANGEMENT D'ETAT**

On considère les deux équilibres suivants :



À 850 K, les constantes de ces deux équilibres sont respectivement $K_1^\circ = 2220$ et $K_2^\circ = 21,2$.

À température ambiante, on introduit de l'oxyde mercurique dans un récipient de volume $V = 2,24$ L dans lequel on a préalablement fait le vide. Ce récipient de volume constant est ensuite porté à 850 K de telle sorte qu'on ait à l'équilibre du mercure, du dioxygène et de l'oxyde mercurique.

1/ Montrer que tout le mercure est présent sous forme gazeuse.

On introduit ensuite dans le récipient, maintenu à température constante de 850 K, du mercure en quantité croissante jusqu'à ce qu'apparaissent les premières traces de mercure liquide.

2/ Déterminer $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{Hg})$ à l'équilibre.

3/ Déterminer la masse de mercure introduite pour obtenir la première goutte de mercure liquide.

Données : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $M(\text{Hg}) = 201 \text{ g mol}^{-1}$