
TD 4 – Evolution d'un système chimique – aspect thermodynamique

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Une réaction exothermique est elle forcément favorisée thermodynamiquement ?

On pourra raisonner sur un système où l'activité de chaque constituant est égal à l'unité .

La condition d'évolution s'écrit rigoureusement $\Delta_r G d\xi < 0$

Or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$

En considérant que toutes les activités sont égales à 1 $Q_r = 1$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$

D'autre part $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ et réaction exothermique se traduit par $\Delta_r H^\circ < 0$

Or $\Delta_r H^\circ < 0$ n'implique pas forcément $\Delta_r G^\circ < 0$, tout dépend de l'importance du terme entropique ! aussi la réponse à la question est NON .

Remarque : une réaction exothermique qui s'accompagnerait d'une augmentation de désordre est bien thermodynamiquement favorisée

Q2. L'équation bilan d'une réaction étant connue peut -on prévoir le signe de $\Delta_r H^\circ$? de $\Delta_r S^\circ$? De quelles variables dépendent ces 2 grandeurs ?

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ peut être relié à la variation du désordre et par conséquent si le nombre d'entité augmente (ce qui revient à $\sum \bar{\nu}_i > 0$) , on peut prévoir $\Delta_r S^\circ > 0$. C'est particulièrement vérifié pour $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} > 0$

Aucune prévision ne peut être faite sur le signe de $\Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent que de T

Q3. On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan : $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

1. Calculer la variance d'un système contenant $\text{HI}_{(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{I}_{2(g)}$ à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que $\text{HI}_{(g)}$? Conclure.

2. Soit α , le coefficient de dissociation de $\text{HI}_{(g)}$ en $\text{I}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$.

2a. On constate qu'à $T_1 = 600 \text{ K}$, $\alpha = 0,10$ et à $T = 1000 \text{ K}$, $\alpha = 0,17$; quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction précédente ? (On doit répondre à cette question sans effectuer de calculs.)

2b Exprimer la constante de l'équilibre précédent, notée K° , en fonction du coefficient de dissociation α .

2c. Expliquer comment on peut déterminer l'expression en fonction de T de l'enthalpie standard de réaction.

1. Paramètres intensifs : T , P , $x(\text{H}_2)$, $x(\text{I}_2 \text{ gazeux})$, $x(\text{HI})$ N = 5

Relations à l'équilibre : K° R = 2

$$\sum x = 1 , x(\text{I}_2 \text{ gaz}) = 1$$

Variance = 5-2 = 3

Valeur élevée , système difficile à gérer .

Si on part de HI seul , on a la relation supplémentaire $x(\text{I}_2) = x(\text{H}_2)$:

nombre de degrés de liberté = 2

2a . le coefficient de dissociation est une fonction croissante de T : la réaction est d'autant plus déplacée que la température est élevée , autrement dit K° est une fonction croissante de T : $\Delta_r H^\circ > 0$

2b - D'après la loi d'action des masses $K^\circ = \frac{P_{H_2} P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{n_{H_2} n_{I_2}}{n_{HI}^2}$

Si α désigne le coefficient de dissociation de HI, la composition du système s'écrit

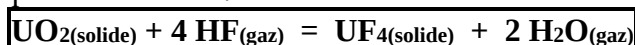
	HI	H ₂	I ₂
t= 0	n ₀		
t	n ₀ (1- α)	n ₀ α	n ₀ α

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

2c. Il suffit d'utiliser la forme intégrale de la relation de Van't Hoff : les valeurs de K° sont évaluées à partir de celles de α

Q4. On considère une réaction totale si 99% du réactif limitant est consommé.

On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de HF et 1 mole de UO₂, il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est :



UO₂ et UF₄ constituent deux solides totalement non miscibles.

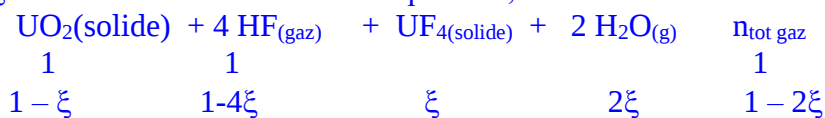
1. Déterminer à T = 1000K, la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale.
2. En réalité à T = 1000K, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 900$. Déterminer la composition finale du système.
3. Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?

Données : R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 1000 K:

espèce	UO ₂ (solide)	UF ₄ (solide)	HF(gaz)	H ₂ O(gaz)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1085	-1921	-271	-242

1) En notant ξ l'avancement de réaction à l'équilibre, on obtient le bilan de matière :



La définition de la constante d'équilibre conduit à $K^\circ = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{HF}}{P^\circ}\right)^4}$
(solides supposés non miscibles : activité = 1)

$$\text{Soit } K^\circ = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

La condition cherchée (réaction totale) s'écrit $1 - 4\xi = 0,01$ soit $\xi = 0,2475$

D'où la valeur de K° : $K^\circ = 6,25.10^6$

2) La composition à l'équilibre se déduit de la valeur de ξ à l'équilibre vérifiant l'équation :

$$K^\circ = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

La résolution conduit à $\xi = 5/22$ ou $\xi = 3/11$...il faut que $x < 0,25$, soit $\xi = 5/22 = 0,23$

Composition finale UF₄ : 0,23 mol H₂O : 0,46 mol UO₂ : 0,77 mol HF : 0,08 mol

3. Influence de la pression : la réaction s'accompagne d'une modification du nombre de moles de gaz : la pression est bien facteur d'équilibre .

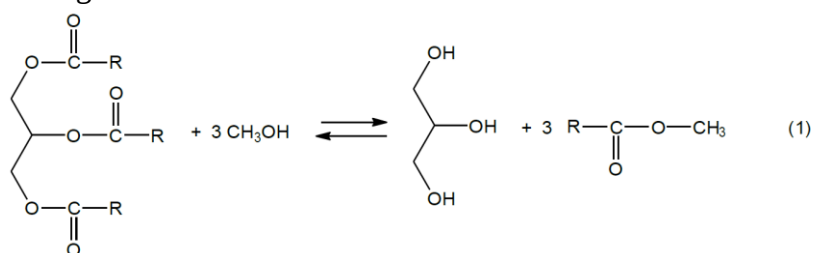
($\Delta n_{\text{gaz}} < 0$: la réaction est favorisée par une augmentation de P)

Influence de T : $\Delta_r H^\circ = -236 \text{ kJmol}^{-1} \neq 0$: la température est facteur d'équilibre

($\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est favorisée par une diminution de T)

Q5.Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (2019)

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



G(OL)₃ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
 G(OH)₃ désigne le glycérol
 LOCH₃ désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Equation bilan de la reaction de synthese d'un ester methylique

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène. On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal.

4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stoechiométrique.

5. Etablir la relation de la constante d'équilibre K_1° en fonction du taux d'avancement α de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃.

6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée à 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

8. Justifier le choix de la température de travail.

9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

10. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1 kg d'oléate de méthyle.

Données :

Espèce chimique	G(OL) _{3(l)}	CH ₃ OH _(l)	G(OH) _{3(l)}	LOCH _{3(l)}
-----------------	-----------------------	-----------------------------------	-----------------------	----------------------

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

élément	H	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

En utilisant les notations indiquées , l'équation bilan de la réaction s'écrit :



1. D'après la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = -45,65 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) < 0$: a réaction est exothermique

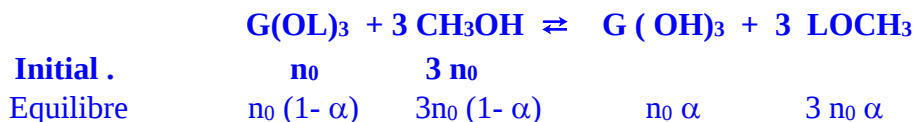
2. D'après sa définition $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = -92,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

3. On en déduit : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -45,65 \cdot 10^3 + 92,94 \cdot 298$: $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -17,9 \text{ kJmol}^{-1}$
 La constante d'équilibre K° vérifie : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$; soit $K^\circ(298\text{K}) = K_1^\circ = 1,4 \cdot 10^3$

4. Compte tenu des indications fournies , l'activité d'une espèce s'identifie à sa fraction molaire :

$$K_1^\circ = \frac{a_{\text{G(OH)}_3} a_{\text{LOCH}_3}^3}{a_{\text{G(OL)}_3} a_{\text{CH}_3\text{OH}}^3} = \frac{x_{\text{G(OH)}_3} x_{\text{LOCH}_3}^3}{x_{\text{G(OL)}_3} x_{\text{CH}_3\text{OH}}^3}$$

5. A l'équilibre on peut dresser le bilan de matière suivant :



Alors K° peut se recire :

$$K_1^\circ = \frac{\alpha(3\alpha)^3}{(1-\alpha)[3(1-\alpha)]^3} = \frac{\alpha^4}{(1-\alpha)^4}$$

6. On obtient :

$$\sqrt[4]{K_1^\circ} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \text{ soit } \alpha = \frac{\sqrt[4]{K_1^\circ}}{1 + \sqrt[4]{K_1^\circ}}$$

A. N. $\alpha = 0,86$

Valeur correspondant à une réaction bien avancée , exploitable .

7. La loi de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Or $\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de T : pour favoriser la réaction (augmenter la valeur de K°) il est préférable de diminuer la température .

8. Le choix d'une température plutôt élevée relève de considérations cinétiques .

9. Travailler en présence d'un excès d'un réactif est une méthode classique permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct .

Ce résultat peut se retrouver à partir d'un raisonnement sur l'affinité :

Introduire un réactif en excès revient à diminuer le quotient réactionnel et donc à augmenter l'affinité chimique , ce qui favorise la réaction dans le sens direct.

10. Soit n la quantité de matière (en mole) correspondant à 1 kg d'oléate de méthyle .

D'après la stoechiométrie de la réaction et en supposant qu'elle est totale :

$$n(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} \quad \text{et} \quad n_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n$$

Soit en masses :

$$m(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} M_{\text{glycérol}} \quad \text{et} \quad m_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n M_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$\text{A.N.} \quad M(\text{oléate de méthyle}) = 296 \text{ g mol}^{-1} \quad n = 3,38 \text{ mol}$$

$$M(\text{glycérol}) = 92 \text{ g mol}^{-1} \quad \boxed{m(\text{glycérol}) = 103,6 \text{ g}}$$

$$M(\text{methanol}) = 32 \text{ g mol}^{-1} \quad \boxed{m(\text{methanol}) = 108,1 \text{ g}}$$

Q6. On considère l'équilibre de sublimation du diiode $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$ (1)

Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. A l'équilibre la pression du diiode gazeux est:

$$P_{\text{I}_2}^1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar à } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_{\text{I}_2}^2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar à } T_2 = 373 \text{ K}$$

1. Calculer la variance de l'équilibre (1) et commenter le résultat obtenu.
2. Indiquer -sans calcul- si la réaction de sublimation est endo ou exothermique . Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.
3. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5$ litres préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à $T = 373 \text{ K}$. .
 - a L'équilibre (1) étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre (1) puisse s'établir.
 - b Si l'on introduit $n = 0,005$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.
 - c Si l'on introduit $n = 0,03$ mole de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre standard du système dans l'état final.

On traite la sublimation comme une réaction chimique ..

Paramètres intensifs : $T, P, x(\text{I}_2 \text{ solide}), x(\text{I}_2 \text{ gazeux})$ $N = 4$

Relations à l'équilibre : K° [ce qui revient à écrire $\mu(\text{I}_2 \text{ solide}) = \mu(\text{I}_2 \text{ gazeux})$] $R = 3$

$$x(\text{I}_2 \text{ solide}) = 1, x(\text{I}_2 \text{ gaz}) = 1$$

$$\boxed{\text{Variance} = 4 - 3 = 1}$$

.... **Résultat connu** : si T est fixée , la valeur de P pour laquelle l'équilibre est observé est fixée : « le changement d'état d'un corps pur se produit à T et P constantes »

2. L'enthalpie standard de sublimation s'identifie à l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) .

Par ailleurs , la constante d'équilibre s'exprime selon : $K^\circ = \frac{P_{\text{I}_2 \text{ gaz}}}{P^\circ}$

Qualitativement : on constate que K° augmente quand T augmente : $\Delta_r H^\circ > 0$, réaction endothermique

Par intégration de la loi de Van' t Hoff , on obtient :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{d'où} \quad \ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

En considérant que $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température, on obtient

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

En conclusion :

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln(P_{I_2}^2) - \ln(P_{I_2}^1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

A.N. $\Delta_r H^\circ = 62,3 \text{ kJmol}^{-1}$

3. A l'équilibre la loi d'action des masses s'écrit $P(I_2) = P^\circ K^\circ(373K)$

Par ailleurs I_2 étant assimilé à un gaz parfait, on a $P(I_2) V_0 = n_{eq} RT$:

$$n_{eq} = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 / (8,314 \cdot 373) \quad n_{eq} = 0,01 \text{ mol}$$

D'autre part si n désigne la quantité de I_2 solide initialement introduit, le bilan de matière à l'équilibre s'écrit :

$$n(I_2 \text{ solide}) = n - \xi \quad \text{et} \quad n(I_2 \text{ gaz}) = \xi = n_{eq}$$

Ce n'est possible que si $n - \xi > 0$, soit $n > n_{eq} = 0,01 \text{ mol}$

3b. La condition précédente n'est pas vérifiée ... **l'état final ne peut pas être un état d'équilibre**.

La réaction se produit jusqu'à disparition totale, soit $n(I_2 \text{ gaz final}) = 0,05 \text{ mol}$

On en déduit $P(I_2) V_0 = n(I_2 \text{ final}) RT$: **$P_{\text{final}}(I_2) = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$**

Dans cet état, $\Delta_r G$ s'exprime selon $\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) = -RT \ln \left(\frac{P_{I_2 \text{ équilibre}}}{P_{\text{finale}}(I_2)} \right)$

$$\Delta_r G_{\text{final}} = -RT \ln(6,3 / 3,1) \quad \Delta_r G_{\text{final}} = -2,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

c. Dans ce cas, la condition $n > 0,01$ est vérifiée : **l'état final est un état d'équilibre**

Alors il y a coexistence de I_2 solide et gazeux avec **$P(I_2) = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$** .

On en déduit $n(I_2 \text{ gaz équilibre}) = 0,01 \text{ mole}$ et $n(I_2 \text{ solide}) = 0,03 - 0,01 = 0,02 \text{ mol}$

Par ailleurs $\Delta_r G = 0$

$$d. \Delta_r G \text{ s'exprime toujours selon : } \Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) = -RT \ln \left(\frac{P_{I_2 \text{ équilibre}}}{P_{\text{finale}}(I_2)} \right)$$

Par ailleurs lorsqu'on modifie le volume (le nombre de mole de I_2 n'étant pas modifié et correspondant à celui de l'état d'équilibre), la pression partielle de diiode s'exprime selon $P_{I_2} = n_e RT / V$ et la pression à l'équilibre vérifie : $P_{I_2 \text{ équilibre}} = n_e RT / V_0$.

$$\text{Ainsi, } \Delta_r G \text{ s'exprime selon : } \Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

Si on augmente le volume ($V > V_0$), $\Delta_r G$ admet une valeur négative et donc, le système évolue dans le sens de l'écriture. En d'autres termes, si on augmente le volume, le diiode solide se sublime ; ce qui est bien compatible avec la disparition du diiode solide.

A la limite de disparition du diiode solide, on aura $n(I_2 \text{ gaz}) \approx 0,03 \text{ mole}$ et l'équilibre étant toujours réalisé $P_{I_2} = P_{I_2 \text{ équilibre}}$.

$$\text{Or } P_{I_2} V_1 = n(I_2 \text{ gaz}) RT \text{ d'où : } V_1 = n(I_2 \text{ gaz}) \frac{RT}{P_{I_2 \text{ équilibre}}}$$

A.N. : $V_1 = 0,03 \cdot 8,314 \cdot 373 / 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5$

$V_1 = 14,8 \text{ Litres}$

3d2- Si on augmente le volume au de là de la valeur précédente, le système étant constitué uniquement de $n=0,03 \text{ mole}$ de diiode gazeux, la pression vérifie simplement la loi des gaz parfaits : $P_{I_2} = n RT / V$ (P_{I_2} en fonction de V est représenté par une branche d'hyperbole)

Application numérique : $P_{I_2} = 0,03 \cdot 8,314 \cdot 373 / 20 \cdot 10^{-3} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

En conclusion

