

Corrections des TD d'équilibres et cinétique

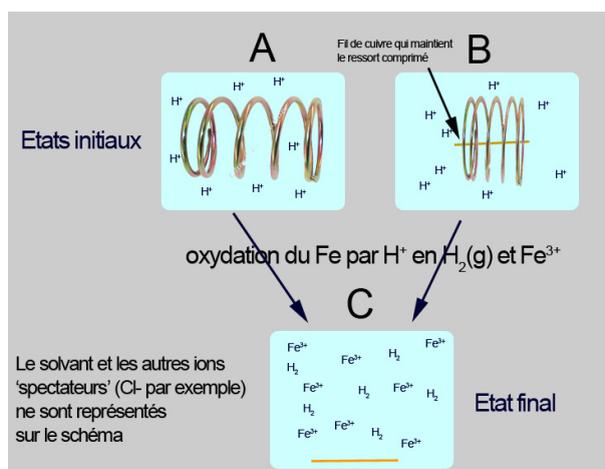
Séance 1

Exercice 1 : comprendre l'énergie interne!

La dissolution d'un ressort en acier dans l'acide chlorhydrique produit une chaleur Q1. La dissolution de ce même ressort mais préalablement comprimé et maintenu comprimé par un fil de cuivre (non dissout dans l'acide) produit une chaleur Q2. Les deux chaleurs Q1 et Q2 sont-elles équivalentes ? Justifier grâce à la relation qui définit l'énergie interne d'un système.

Les 2 états finaux (C) sont les mêmes mais pas les états initiaux (A et B). Une force a été appliquée au ressort dans l'état initial B, pour le comprimé. Une fois la réaction totalement finie, les deux ressorts ont été dissous pour conduire au même état final C. La question est donc : en quoi l'énergie de compression s'est-elle transformée ?

On écrit la variation de l'énergie interne : $\Delta U = W + Q$ (travail + chaleur)



Entre A et C et B et C, la variation d'énergie interne est différente puisque l'état initial (A et B) n'est pas le même. La définition de la variation de l'énergie interne nous dit que $W = -P\Delta V$. Ce travail des forces pressions existe dans ce cas et c'est la production de H_2 dans le milieu qui en est la cause. Mais dans les deux cas, la quantité de H_2 est la même car les 2 ressorts sont identiques.

Donc c'est Q qui change nécessairement, à savoir la chaleur de réaction. Dans le cas du ressort comprimé, la chaleur de réaction est plus importante. Les forces de compression ont été transformées en chaleur. CQFD

Exercice 2 : Diagramme de Hess

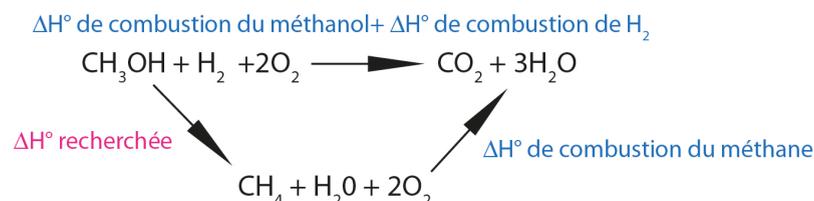
On veut connaître l'enthalpie ΔH° de la réaction suivante : $CH_3OH(l) + H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$

On donne les enthalpies ΔH° de combustion des molécules suivantes (réaction avec $O_2(g)$) :

$CH_3OH(l) \Rightarrow -726,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $H_2(g) \Rightarrow -285,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $CH_4(g) \Rightarrow -890,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Préalable : Savoir écrire les réactions de combustions du méthanol (CH_3OH), de l'hydrogène et du méthane (CH_4)

- $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H^\circ = -726,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H^\circ = -285,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H^\circ = -890,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$



On écrit que quelque soit le chemin réactionnel, la quantité d'énergie mise en jeu est la même :

ΔH° de combustion du (méthanol + H_2) = ΔH° recherchée + ΔH° de combustion du méthane

La valeur du ΔH° recherchée est ainsi = $-122,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 : Calcul de variation d'entropie ΔS° et de variation d'enthalpie libre ΔG° .

Calculer pour ces trois transformations à $T = 298\text{K}$, la variation d'entropie et la variation d'enthalpie libre compte tenu des valeurs données ci-après. Expliquer les écarts importants que l'on observe.

- 1) $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- 2) $\text{Fe(s)} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO(s)}$
- 3) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl(g)}$

On donne :

$S^\circ(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$: $\text{C(s)}=5,7$; $\text{O}_2(\text{g})=205$; $\text{CO}_2(\text{g})=213,6$; $\text{Fe(s)}=27,3$; $\text{FeO(s)}=57,5$; $\text{H}_2(\text{g})=130,6$;
 $\text{Cl}_2(\text{g})=223$; $\text{HCl(g)}=186,8$.

$\Delta H^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$: $\text{CO}_2(\text{g})=-393,5$; $\text{FeO(s)}=-266,1$; $\text{HCl(g)}=-92,3$. Les ΔH° des corps purs sont nuls.

- 1) $\Delta S^\circ = 213,6 - 5,7 - 205 = 2,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -393500 - 298 \times 2,9 = -394\,364,2 \text{ J.mol}^{-1}$
- 2) $\Delta S^\circ = 57,5 - 27,3 - 205/2 = -72,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -266100 - 298 \times (-72,3) = -244\,554,6 \text{ J.mol}^{-1}$
- 3) $\Delta S^\circ = (186,8 \times 2) - 223 - 130,6 = 20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -92300 - 298 \times 20 = -98\,260 \text{ J.mol}^{-1}$

Exercice 4 : On chauffe à 250°C une quantité de PCl_5 dans un récipient de 12 litres.



A l'équilibre le récipient contient 0,21 moles de PCl_5 , 0,32 moles de PCl_3 et 0,32 moles de Cl_2 . Calculer la constante d'équilibre K de dissociation de PCl_5 à 250°C . Calculer ensuite l'enthalpie libre ΔG° de cette réaction.

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,32/12)(0,32/12)}{(0,21/12)} = 0,041$$

La constante d'équilibre s'écrit :

K_C a une unité dans ce cas : $0,041 \text{ mol.L}^{-1}$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$ soit $\Delta G^\circ = -8,32 \times (250+273) \times \ln 0,041 = +13\,900 \text{ J.mol}^{-1}$

Exercice 5 : Dans une chambre à réaction évacuée de 10 litres, 0,5 mole de H_2 et 0,5 mole de I_2 réagissent à 448°C .



A cette température, $K_C = 50$.

- a) Calculer la valeur de ΔG° . --> $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ soit $\Delta G^\circ = -8,32 \times (448+273) \times \ln 50 = -23\,467 \text{ J.mol}^{-1}$
- b) Quelle est la valeur de K_p ? Dans ce cas, $K_C = K_p = 50$ (voir aussi l'encadré ci-dessous)
- c) Quelle est la pression totale dans la chambre ?
- d) Combien reste-t-il de moles d'iode n'ayant pas réagi, à l'équilibre ?
- e) Quelle est la pression partielle de chacun des constituants dans le mélange à l'équilibre ?

(a) On a le même nombre de moles gazeuses (ou les mêmes volumes gazeux) de chaque côté de la réaction. Donc l'équilibre de cette réaction n'est pas modifié par un changement de volume ou un changement de pression et $K_p = K = 50$. Ceci peut être démontré de la manière suivante.

Puisque le volume de la chambre est de 10 l,

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left[\frac{n(\text{HI})}{10}\right]^2}{\left[\frac{n(\text{H}_2)}{10}\right]\left[\frac{n(\text{I}_2)}{10}\right]} = \frac{n(\text{HI})^2}{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)}$$

Nous pouvons évaluer K_p en remarquant que la pression partielle de chaque composant d'un mélange de gaz est égale au produit de la pression totale par la fraction molaire de ce composant

Ainsi, en prenant toutes les pressions par rapport à 1 atm

$$K_p = \frac{p(\text{HI})^2}{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)} = \frac{\left\{\frac{n(\text{HI})}{n(\text{total})} \times p(\text{total})\right\}^2}{\left\{\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{total})} \times p(\text{total})\right\} \left\{\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{total})} \times p(\text{total})\right\}} = \frac{n(\text{HI})^2}{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)} = K$$

(b) Avant que la réaction n'ait lieu, le nombre total de moles gazeuses = $0,5 + 0,5 = 1$. Durant la réaction, il n'y a pas de variation du nombre total de moles. (Pour chaque mole de H_2 qui réagit, une mole de I_2 réagit et 2 moles de HI sont formées.) De même, la pression totale ne varie pas, car elle ne dépend que du nombre total de moles gazeuses. La pression totale peut être calculée à partir de la loi des gaz parfaits :

$$p(\text{total}) = \frac{n(\text{total})RT}{V} = \frac{(1 \text{ mol})(0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(721 \text{ K})}{10 \text{ l}} = 5,9 \text{ atm}$$

(c) Soit x le nombre de moles d'iode réagissant.

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
n au départ :	0,5		0,5		0
variation de n dans la réaction :	- x		- x		$2x$
n à l'équilibre :	$0,5 - x$		$0,5 - x$		$2x$

On remarque que le rapport du nombre de moles de HI formées au nombre de moles de H_2 réagissantes est de 2 : 1. Ce rapport est commandé par les coefficients de l'équation chimique équilibrée. Que la réaction soit complète ou incomplète, pour chaque mole de H_2 qui réagit, il y a toujours 2 mol de HI formées.

De l'expression de K trouvée en (a) on tire

$$K = 50 = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} \quad \text{et} \quad \sqrt{50} = 7,1 = \frac{2x}{0,5 - x}$$

Donc $2x = 7,1(0,5 - x)$, qui donne $x = 0,39$. Ainsi, 0,39 mol I_2 réagit, laissant

$$0,5 - 0,39 = 0,11 \text{ mol } \text{I}_2$$

non utilisée à l'équilibre.

(d)

$$p(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{total})} \times (\text{pres. totale}) = \left(\frac{0,11}{1}\right)(5,9 \text{ atm}) = 0,65 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,65 \text{ atm}$$

$$p(\text{HI}) = (\text{pres. totale}) - [p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2)] = 5,9 - 1,3 = 4,6 \text{ atm}$$

ou $p(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI})}{n(\text{total})} \times (\text{pres. totale}) = \left(\frac{0,78}{1}\right)(5,9 \text{ atm}) = 4,6 \text{ atm}$

Exercice 6 : Considérer l'équilibre suivant : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$

Appliquer le principe de Le Chatelier en explicitant clairement dans quel sens l'équilibre est déplacé, le cas échéant. a) La pression totale augmente, b) la température augmente, c) la concentration de Cl_2 augmente. Cet équilibre homogène (état gazeux) est exothermique ($\Delta H < 0$). De plus, il y a le même nombre de mole des deux cotés de cet équilibre. Il en suit que :

a) lorsque la pression totale augmente, l'équilibre n'est pas modifié.

b) lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace vers la gauche car c'est dans ce sens qu'il est endothermique

c) Si la concentration en Cl_2 augmente, l'équilibre se déplace vers la droite pour éliminer Cl_2 en excès