

Série N° 10 — Semaine du 18 novembre 2024
Thermodynamique/Equilibre/Diagramme de phases

1. **Vrai ou faux ?**

	Vrai	Faux
a. Une réaction chimique se produit dans le sens direct si le quotient réactionnel est supérieur à la constante d'équilibre.	☐	☐
b. Une réaction à l'état d'équilibre est toujours caractérisée par un $\Delta G_r < 0$ entre deux états d'avancement de la réaction.	☐	☐
c. Plus la variation d'enthalpie libre d'une réaction (ΔG_r^0) est négative, plus la constante d'équilibre est grande.	☐	☐
d. Quelque soit le nombre de constituants, la solidification d'un système se fait toujours à une seule température d'équilibre.	☐	☐
e. Le mélange sel et eau à température ambiante est toujours un système à deux constituants mais une seule phase liquide.	☐	☐
f. Lorsqu'un constituant est à l'équilibre dans différentes phases (liquide, solides..), son potentiel chimique dans ses différentes phases est le même.	☐	☐
g. Un système binaire avec deux constituants complètement miscibles solidifie sur un intervalle de température compris entre les températures de fusion des constituants purs.	☐	☐
h. Si on met 40% d'éthanol dans le liquide lave-glace de la voiture, on devrait être ok pour nettoyer le pare-brise même si la température extérieure descend à -20°C (voir le diagramme eau-éthanol dans le cours).	☐	☐

2. **Equilibre Chimique**

L'ammoniac gazeux est formé à partir des gaz diazote et dihydrogène. Il est très utilisé pour la production d'engrais, mais aussi comme réfrigérant dans le secteur du froid industriel.

- Ecrire la réaction chimique de formation de l'ammoniac.
- La constante d'équilibre pour cette réaction est $K=782.9$. Quelle est alors l'enthalpie libre standard aux conditions standards et à 25°C pour cette réaction ? Est ce que la formation de $\text{NH}_3(g)$ est spontanée ?
- Quelles conditions de température et de pression préconisez-vous pour la fabrication industrielle d'ammoniac à partir de N_2 et H_2 ? Les en-

entropies molaires S_0 à 25°C des composés purs NH_3 , N_2 et H_2 sont respectivement 192.5J/Kmol , 191.6J/Kmol et 130.7J/Kmol . Indice : Pour cela, il faut évaluer si la réaction est exothermique ou non, et si on a formation de moles de gaz en plus ou non.

3. Le principe de Le Chatelier

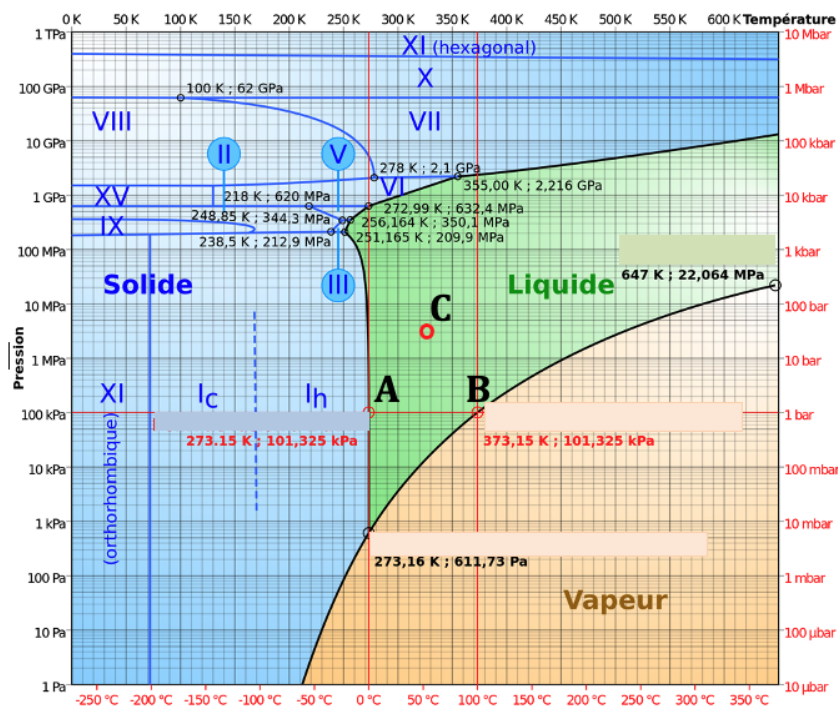
On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :



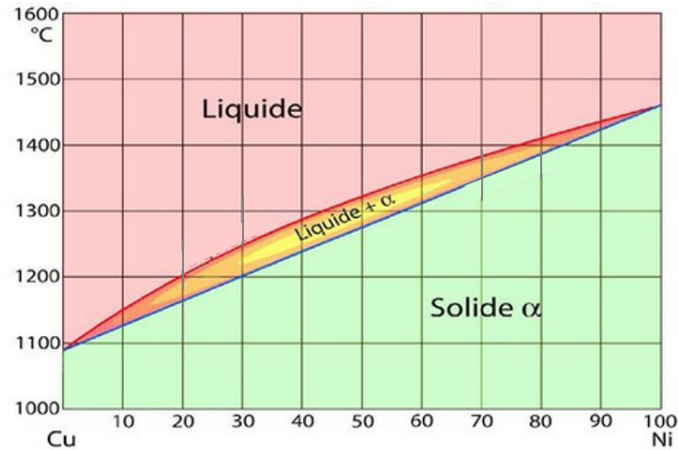
- Donnez l'expression de la constante d'équilibre en fonction des activités des produits et réactifs, en prenant l'hypothèse que l'activité chimique des gaz peut être écrit comme leur concentration dans le mélange.
- Comment évolue le système si la pression totale est diminuée ?
- La constante d'équilibre de cette réaction à 250°C est $K = 0.042\text{mol/L}$. Si je considère un récipient de 5 litres, dans lequel j'ai initialement placé 1 mole de $\text{PCl}_5(g)$ et 0.5 mole de $\text{Cl}_2(g)$, quelle sera la quantité de $\text{PCl}_5(g)$ restant une fois l'équilibre atteint ? Pour cela, posez que à l'équilibre, x est le nombre de moles de réactifs qui s'est transformée, et écrivez la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre.

4. Diagramme de phases de l'eau pure

Le diagramme de phase de l'eau est donné ci-dessous.

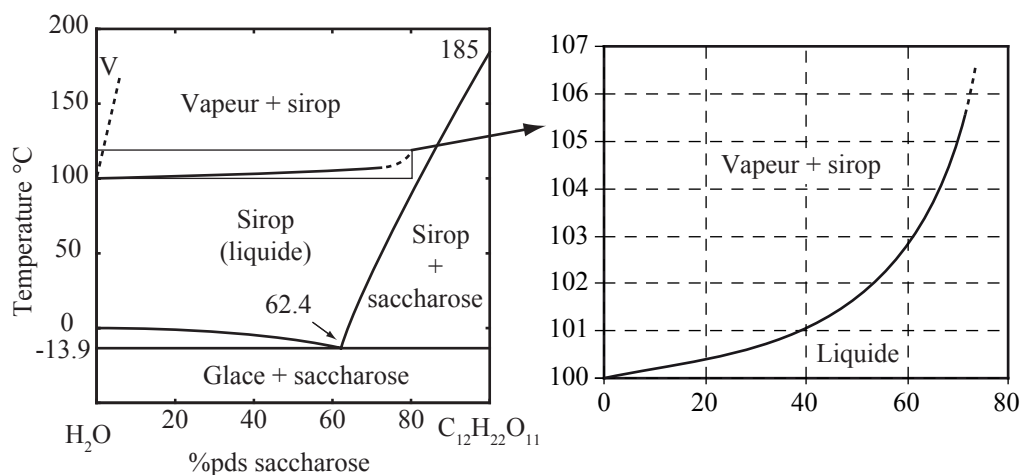


- Indiquez dans le diagramme où se trouve le point triple, le point critique, la courbe de vaporisation, la courbe de fusion et de sublimation.
 - Dans quelles conditions les 3 phases, solide, liquide et gaz sont-elles présentes en même temps ?
 - Comment s'appelle les points A et B indiqués dans le diagramme ? Quelles sont les variances possibles ? Expliquer la réponse.
 - Quelle variance a-t-on au point C ? Expliquer la réponse.
 - A quelle température faut-il chauffer l'eau si l'on veut faire du thé au sommet du Mont Blanc (altitude 4810m, pression 546hPa) ?
 - (facultatif) Combien de sortes de phases solides de glace peut-on trouver ?
5. **A la découverte des diagrammes de phases binaires pour des phases solides totalement miscibles**
- La figure ci-dessous montre le diagramme de phase Cuivre Nickel (en fraction molaire de Ni), ces deux éléments sont totalement miscibles à l'état solide et forment une phase cristallographique que l'on appelle α .



- Quelle est la température de fusion du Cuivre pur et du Nickel pur ?
- Identifier les courbes de liquidus et de solidus.
- Un mélange liquide de Cuivre et de Nickel commence à solidifier à 1200°C, comme montré sur la figure. Sans rien calculer, juste en lisant sur le diagramme : Quelle est la composition moyenne de cet alliage ? Quelle est la composition du premier petit morceau de solide qui se forme à cette température là ? Quelle est la température qui correspond à la fin de la solidification de cet alliage, si on refroidit depuis 1200°C ? Et la composition de la dernière goutte de liquide à la fin de la plage de température de solidification ?

6. Diagramme de phases eau-sucre



Voici le diagramme de phases eau-saccharose (sucre) donné ci-dessus. A gauche vous avez le diagramme entier, et à droite, un agrandi qui correspond

à la zone encadrée sur le diagramme, afin de mieux voir et lire les valeurs just au dessus de 100°C . On remarque aussi pour vous aider un peu que de chaque coté, pour les produits solides purs (glace, saccharose), la solubilité dans la phase solide de l'autre constituant est nulle. Donc la phase glace qui solidifie ne contient pas de saccharose, et la phase saccharose qui solidifie ne contient pas d'eau. A l'aide de ce diagramme, répondez aux questions suivantes.

- Combien de sachets de sucre de 5 g peut-on dissoudre dans une tasse de thé de 3 dl à 100° ?
- Quelle est la température de fusion du sucre ?
- On peut produire du vin doux en pratiquant la technique du vin de glace, qui consiste à attendre un jour de gel pour récolter le raisin et de le presser quand il est encore gelé. Expliquez pourquoi cette technique donne un vin plus sucré que si on le récolte avant les premières gelées (on prendra l'hypothèse qu'un grain de raisin est composé principalement d'eau et de 15%pds (pds signifie en poids) de sucre).
- Au Canada, le sirop d'érable ne peut être mis en vente légalement que s'il a une densité d'au moins 66% pds. Un producteur constate que son sirop bout à 103° . Peut-il le vendre (on prend l'hypothèse que le sucre dans le sirop d'érable est de la saccharose pure) ?
- On prépare deux sorbets, l'un avec 40% pds de sucre et l'autre avec 70% pds. Décrivez leur structure à 20° , 0° , -10° et -15° .

7. Solution des exercices

- exercice 2 *Solution* : $\Delta G_r^0 = -16.5\text{kJ/mol}$, $\Delta H_r^0 = -46.1\text{kJ/mol}$
- exercice 3 *Solution* : *sens direct, il reste 0.77 moles de réactifs à l'équilibre*
- exercice 4 *Solution* : (d) *variance vaut 2*, (e) *environ 80°C* , (e) *13 types de glace*
- exercice 5 *fusion cuivre pur, 1084°C , Nickel pur 1453°C , composition du mélange, 20% de Ni, premier solide 30% de Ni, dernière goutte : 10% de Ni, le tout à lire directement sur le diagramme*
- exercice 6 *273 sachets de sucre, fusion sucre 185°C , vin de glace, si on élimine les cristaux de glace, le sirop restant est plus riche en sucre, 30% environ, et on ne peut pas vendre le sirop!*