

## TD Chimie n°7 : Perturbation d'un système physico-chimique à l'équilibre

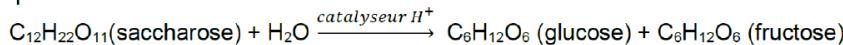
Tous les gaz seront considérés comme parfaits ( $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et les solides comme non miscibles entre eux.

### Exercice 1 : Etude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Enthalpies standards de formation à 298 K

Espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-2221	-1268	-1265	-286

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



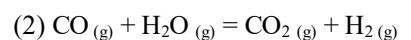
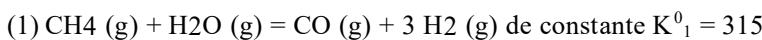
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.
- Sachant que l'entropie standard de cette réaction est  $\Delta_r S^\circ = 4,66 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.
- Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

### Exercice 2 : Décomposition du monoxyde de carbone

On considère l'équilibre en phase gazeuse menant à la synthèse de méthane :  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 393		- 110	- 242
$S^\circ_m (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	214	130	198	188

- Déterminer la variance du système chimique à l'équilibre. Interpréter votre résultat.
- Calculer la constante d'équilibre à 1100K.
- Déterminer l'état final (1) si initialement, le système est constitué de 0,100 mol de monoxyde de carbone et d'eau. La température est fixée à 1100K.
- Au système précédent à l'état (1), on ajoute 0,100 mol de monoxyde de carbone à 1100K. Dans quel sens évolue le système ?
- Quelle est l'influence sur le système chimique précédent (1) : a) d'une élévation de T à P cste ? b) d'une élévation de P à T cste ?
- On introduit dans un réacteur isotherme ( $T_1 = 1100 \text{ K}$ ) et isobare ( $P_T = 5 \text{ bar}$ ) 1 mole de méthane et 3 moles de vapeur d'eau. Les réactions suivantes peuvent se produire :



- Exprimer les quantités de matière  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{CO}}$ ,  $n_{\text{H}_2}$ ,  $n_{\text{CO}}$  et  $n_{\text{tot}}$  à la sortie du réacteur en fonction des avancements  $\xi_1$  et  $\xi_2$  des réactions [1] et [2].
- Pour  $\xi_1 = 0,965$  mole et  $\xi_2 = 0,300$  mole, le système est-il à l'équilibre ? Si la réponse est négative, dans quel sens évolue-t-il ?

### Exercice 3 : Décomposition thermique de la sidérite

- La sidérite de formule brute  $\text{FeCO}_3$  est un carbonate de fer (II). Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuaires, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments). Elle a aussi été identifiée dans les matériaux extraterrestres (météorites, poussières interplanétaires).
- La décomposition de la sidérite joue un rôle important dans l'extraction du fer et dans la composition minérale des météorites. Cette décomposition est ici modélisée par l'équilibre hétérogène simplifié :  $\text{FeCO}_{3(s)} = \text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ .
- On prendra  $T = 500 \text{ K}$ . A cette température, la constante d'équilibre vaut 1,83.
- Le dioxyde de carbone sera considéré comme un gaz parfait ( $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

- Déterminer la variance du système à l'équilibre. Commenter votre résultat.
- Déterminer la pression  $P_{eq}$  de dioxyde de carbone à l'équilibre à 500 K.
- Quelle est l'influence de la température, à composition et pression constantes, sur cet équilibre ?
  - Quelle est l'influence de la pression, à température et composition constantes, sur cet équilibre ? L'expérimentateur fixe une

pression  $P' \neq P_{eq}$ . Donner l'état final du système selon la valeur de  $P'$ .

c. Quelle est l'influence sur cet équilibre, à température et pression constantes, d'un ajout de 1) de carbonate de fer ? 2) de dioxyde de carbone ?

4. On considère un récipient de 10 L initialement vide. On y introduit à 500 K,  $n$  mol de carbonate de fer.

a. Donner l'état final du système si 1)  $n = 0,80$  mol 2)  $n = 0,10$  mol.

b. Donner, alors, l'allure de la courbe donnant la pression  $P$  dans l'enceinte en fonction de  $n$  ( $n$  variant de 0 mol à 1,0 mol).

5. On introduit, à présent, initialement, à 500 K, 1,0 mol d'oxyde de fer  $FeO$  et 1,0 mol de dioxyde de carbone gazeux dans un récipient de 10 L initialement vide. Quel est le signe de l'affinité chimique initiale ? Conclure sur l'évolution du système chimique et sur son état final.

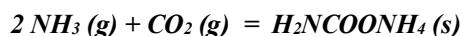
**Données à 298 K :** Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et entropies molaires standard  $S^\circ_m$ . On suppose ces données indépendantes de la température.

	$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	$S^\circ_m (J.mol^{-1}.K^{-1})$
$FeCO_3(s)$	- 740	93
$FeO(s)$	- 260	58
$CO_2(g)$	- 393	214

#### Exercice 4 : Synthèse du carbamate d'ammonium

Le carbamate d'ammonium est un précurseur de l'urée, utilisée industriellement comme engrais azoté, comme matière première pour la fabrication plastique ou encore comme intermédiaire vers la synthèse de cosmétique ou de produits pharmaceutiques.

Sous forte pression (140-160 bar) et à température élevée (160-180 °C), le carbamate d'ammonium solide est obtenu à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux :

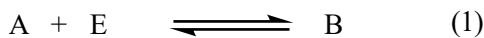


On considère que la pression de vapeur du carbamate d'ammonium est négligeable.

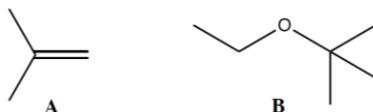
1. Calculer la variance à l'équilibre de ce système physico-chimique. Commenter.
2. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur l'équilibre ? Justifier votre réponse et justifier le choix de la pression choisie pour la synthèse.
3. En partant d'un état d'équilibre et à température constante, le rendement de la synthèse est-il modifié si on extrait du carbamate d'ammonium du mélange réactionnel ? Justifier votre réponse.
4. Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume constant  $V = 8,0$  L, on introduit un mélange stoechiométrique d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux :  $n_1 = 2,0$  mol de  $NH_3(g)$  et  $n_2 = 1,0$  mol de  $CO_2(g)$ . L'enceinte est maintenue à une température  $T = 400$  K pour laquelle la constante de la réaction (2) est  $K^\circ = 1,6 \times 10^{-2}$ .
  - a) Donner la relation, à tout instant, existant entre les pressions partielles en  $NH_3$  et en  $CO_2$  ainsi qu'entre les fractions molaires en  $NH_3$  et en  $CO_2$ .
  - b) Calculer la variance de l'équilibre physicochimique entre  $NH_3(g)$ ,  $CO_2(g)$  et  $H_2NCOONH_4(s)$  pour ce système particularisé. Conclusion.
  - c) Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en  $NH_3$  et en  $CO_2$  et les quantités de matière de tous les constituants présents.
9. À partir de l'état d'équilibre précédent (question 8), à la température constante  $T = 400$  K, on augmente lentement le volume de l'enceinte, jusqu'à  $V_F = 80$  L.
  - a) Justifier que la pression reste constante jusqu'à une certaine valeur du volume, notée  $V_C$ , que l'on exprimera et que l'on calculera.
  - b) Comment évolue la pression pour  $V > V_C$  ? Justifier. Représenter alors l'allure de l'évolution de la pression totale en fonction du volume.

### Exercice 5 : Etude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE

Cette partie s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ETBE. Pour dégager des comportements typiques, un système modèle simplifié mais proche de la réalité est introduit pour cette étude. Le schéma correspondant de la réaction équilibrée entre l'isobutène A et l'éthanol E est le suivant :



Les structures de A et B sont les suivantes :



Étude de la thermicité de la réaction (1)

- Préciser l'état physique des trois composés A, E et B sous 1 bar à 298 K à l'aide des données du tableau 1.

Composé	A	E	B
$T_{eb}$ (°C)	-7	73	79

Tableau 1 : enthalpies libres standards de formation à 298 K, et températures d'ébullition sous 1 bar des composés présents dans l'équilibre (1)

Les conditions opératoires pour mener cette réaction (1) sont en réalité les suivantes :

- une température  $T_1$  égale à 67 °C ;
- une pression  $P_1$  égale à 15 bars.

- Justifier simplement, sans calcul, en prenant appui sur les données des tableaux 1 et 2, pourquoi les 3 espèces A, E et B sont à l'état liquide dans ces conditions opératoires. On considérera dans la suite que la synthèse est conduite en phase liquide homogène.

T (°C)	-7	25	40	50	60	70	80
$P_{sat}$ (bar)	1,0	3,0	4,6	6	7,7	9,7	12,1

Tableau 2 : pression de vapeur saturante de l'isobutène A en fonction de la température

- On donne la valeur de l'enthalpie standard de cette réaction (1) :  $\Delta_r H^0 = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Indiquer le sens d'évolution de la transformation du système fermé lors d'une augmentation isobare de la température. Prévoir une conséquence de cette évolution sur la synthèse de B.
- À température et composition constantes, indiquer l'influence de la pression sur le sens d'évolution de la transformation étudiée. Commenter.

## Étude de la conversion de l'isobutène

Afin de construire un modèle prévisionnel simple d'étude de l'équilibre obtenu par la réaction (1), plusieurs hypothèses sont formulées.

La première hypothèse est que la réaction (1) se déroule en phase liquide homogène, dans un réacteur où la température  $T_1$  et la pression  $P_1$  sont fixées. La constante d'équilibre de la réaction (1) est notée  $K_1$ . Les conditions d'étude sont précisées par les données :  $T_1 = 67^\circ\text{C}$ ,  $P_1 = 15$  bars,  $K_1 = 31,3$ .

La deuxième hypothèse est la prise en compte de la stœchiométrie du mélange, et en particulier ici d'un excès d'éthanol. Ainsi, si les quantités de matière  $n_0$  mole de A et  $\alpha n_0$  mole de E sont introduites à un instant initial dans un réacteur vide, l'excès d'éthanol se traduit par l'inégalité :  $\alpha > 1$ .

La troisième hypothèse est que la phase liquide possède un comportement de mélange idéal.

Comparé aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des résultats satisfaisants.

5. On rappelle que dans un mélange liquide idéal, les activités sont assimilées aux fractions molaires. On note  $\xi$  l'avancement en mole de la réaction (1) à un instant quelconque. Expliciter, en fonction des paramètres introduits, le quotient de réaction  $Q$  de la réaction (1). Il est conseillé d'écrire un tableau d'avancement.
6. En partant d'un état d'équilibre, on montre que le quotient de réaction  $Q$  diminue lorsqu'on augmente  $\alpha$ . En déduire alors l'influence de l'ajout d'éthanol, température et pression constantes, sur le rendement de la synthèse.
7. On se place à l'équilibre. Soit  $\tau$  le taux de conversion de A égal au rapport entre le nombre de moles de A qui a réagi et le nombre de moles de A initial. Établir la relation existant entre  $\tau$ ,  $\alpha$  et  $K_1$ .
8. Dans le cas où l'on se place en large excès d'éthanol, préciser quelle valeur maximale le taux  $\tau$  peut atteindre. Discuter l'intérêt éventuel pour la synthèse de travailler avec un large excès d'éthanol.
9. On donne sur la figure 1 l'évolution du taux de conversion de l'isobutène en fonction de la température pour un système semblable à celui de l'étude précédente. Préciser quelle partie de ces courbes est en accord avec l'étude précédente, en justifiant cet accord.

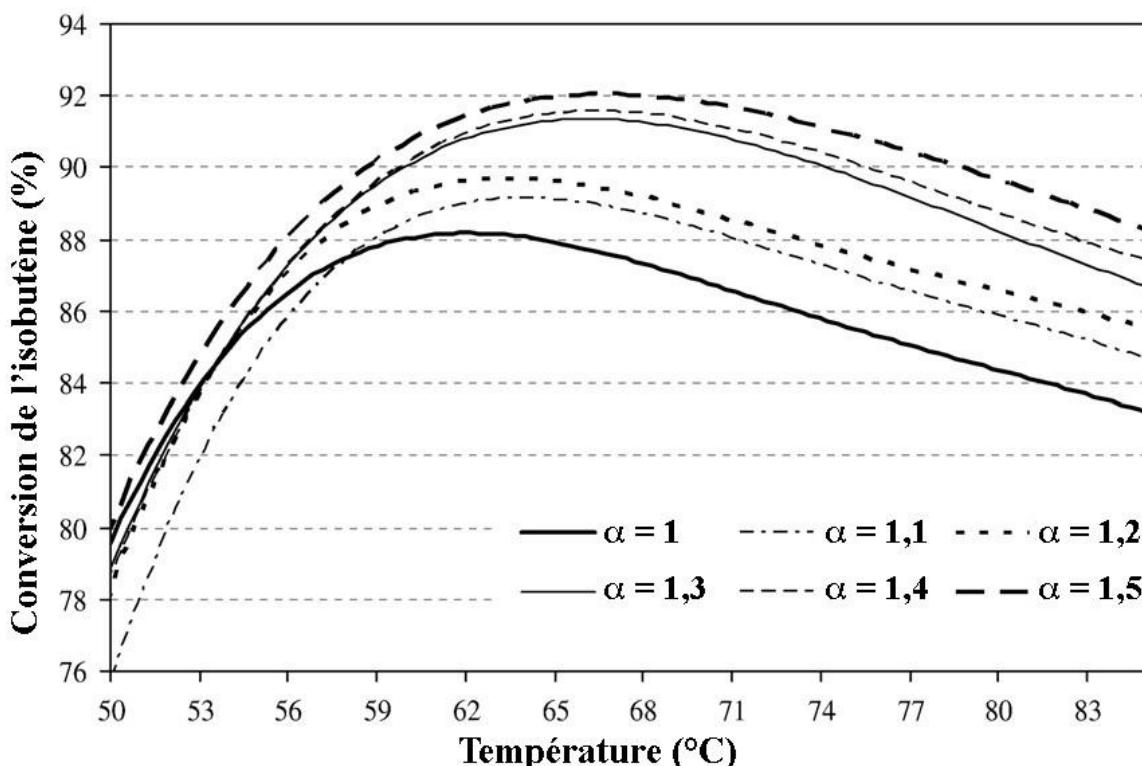


Figure 1 : évolution du taux de conversion de l'isobutène (en pourcent) en fonction de la température du réacteur et de l'excès initial en éthanol