

Second principe-Evolution-Equilibre

POUR LES EXERCICES MARQUÉS ♠, LES A.N. SERONT FAITES SANS CALCULATRICE !

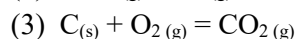
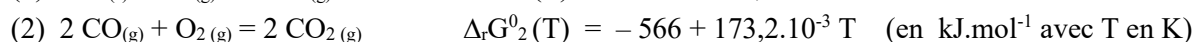
On prendra alors $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et on pourra utiliser le graphe de $x \rightarrow \ln(x)$ fourni dans un document annexe.

Les 3 premiers exercices, marqués « faciles », seront corrigés oralement.

Les exercices marqués d'une et deux étoiles seront corrigés en priorité. Les exercices à deux étoiles sont essentiels.

Exercice 1 : Calculs de constantes thermodynamiques. (facile) ♠

1- Pour les équilibres entre le carbone et ses oxydes, on donne les équations bilan et les relations suivantes :



Déterminer $\Delta_r H^0_3$, $\Delta_r S^0_3$ et $\Delta_r G^0_3$ en fonction de T. Commenter les signes obtenus.

2- Calculer à 25°C le produit de solubilité du chlorure d'argent à partir des enthalpies libres standard de formation données à 25°C :

$$\Delta_f G^0 (\text{kJ.mol}^{-1}) = \begin{array}{l} -110 \text{ pour } \text{AgCl}_{(s)} ; \\ 77 \text{ pour } \text{Ag}^+_{(aq)} ; \\ -131 \text{ pour } \text{Cl}^-_{(aq)} . \end{array}$$

On se contentera d'un chiffre significatif.

Réponses : 2) $K_s \approx 1 \cdot 10^{-10}$

Exercice 2 : Conversion du méthane. (facile) ♠

Autrefois le mode de préparation du dihydrogène consistait à faire passer de la vapeur d'eau sur du coke vers 1000°C. Désormais, on utilise le procédé dit de conversion du méthane. L'équation de réaction de cette conversion est : $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$. On donne pour cet équilibre et pour une température

$$\text{exprimée en Kelvins : } \ln(K^0) = -\frac{27,3 \cdot 10^3}{T} + 31$$

Cette relation est valable sur la plage de température étudiée.

1a- Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction

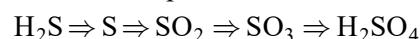
1b- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2- Calculer l'entropie standard de réaction. Pouvaient-on prévoir son signe ?

Réponses : 1a) $\Delta_r H^0 \approx 2,3 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 2) $\Delta_r S^0 \approx 2,6 \cdot 10^2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 3 : Dioxyde de soufre et oléums. (facile) ♠

La chaîne de production de l'acide sulfurique correspond schématiquement à :



Nous allons nous intéresser essentiellement au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre, ce passage se faisant au contact d'un catalyseur spécifique, le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 . Ce passage est modélisé par

l'équation de réaction : $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$

- 1- Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K
- 2- Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.
- 3- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie libre standard de réaction pour toute température T.
- 4- Calculer la température d'inversion de l'équilibre.
- 5- Préciser l'expression littérale de $\ln(K^\circ(T))$ pour toute température.
- 6- Proposer une méthode graphique permettant de déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à partir des valeurs de la constante d'équilibre thermodynamique à différentes températures.

On donne à 298 K

	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-396	0	-297
S° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	257	205	248

Réponse : 1- $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = -187 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ 4- $T_i \approx 1,1.10^3 \text{ K}$

Exercice 4 : Oxydation du monoxyde de carbone par l'eau à l'état gazeux. **



On étudie l'oxydation du monoxyde de carbone par l'eau en phase gazeuse à la température $T = 1100 \text{ K}$, selon le bilan : $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$. On fournit les données suivantes :

- Expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température en Kelvins : $\Delta_r G^0(T) = -38\,420 + 63,4 T - 3,2 T \ln T$ en J.mol^{-1} .
- Enthalpies standard de formation à $T = 1100 \text{ K}$:

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	-112,5	-395,6	-248,2

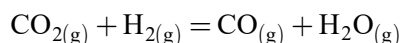
- 1- Pourquoi l'enthalpie standard de formation de $\text{H}_{2(g)}$ n'est-elle pas fournie ?
- 2- Pourquoi peut-on affirmer a priori que l'on n'est pas dans l'approximation d'Ellingham ?
- 3- Calculer, à partir de l'expression de $\Delta_r G^0(T)$ et dans l'ordre qui vous convient, les expressions de $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$. Effectuer les applications numériques à 1100 K.
- 4- Recalculer $\Delta_r H^0(1100 \text{ K})$ à partir des données tabulées à cette température.
- 5- Proposer une expression approchée de $\Delta_r G^0(T)$, valable autour de 1100 K, dans l'approximation d'Ellingham.
- 6- Evaluer à 10 % près la température d'inversion de cet équilibre, puis déterminer cette température de façon exacte par résolution numérique (seule AN avec calculatrice) ; commenter.
- 7- Pour évaluer expérimentalement $\Delta_r H^0(1100 \text{ K})$, on procède de la façon suivante : on mesure la constante thermodynamique à 1100 K puis de nouveau à 1101 K. Sachant que l'on constate une diminution de 0,33% de cette constante lorsqu'on élève T de 1 K, proposer une valeur de $\Delta_r H^0(1100 \text{ K})$ et comparer aux questions précédentes.

Réponse : 3- à 1100 K : $\Delta_r G^0 \approx 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r H^0 = -34,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0 \approx -37,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

4- $\Delta_r H^0 = -34,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 7) $\Delta_r H^0 \approx -33 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 7 : Réduction du dioxyde de carbone. (facile) ♠

Soit le système fermé homogène dont la transformation chimique peut être modélisée par l'équation de réaction :



Dans un réacteur initialement vide de volume constant maintenu à 450°C, on introduit 0,100 mol de dihydrogène et 0,200 mol de dioxyde de carbone. Le système atteint un état d'équilibre chimique pour lequel la pression du système vaut 0,50 bar et la fraction de l'eau est 0,10.

- 1- Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° de la réaction à 450°C
- 2- Déterminer l'état final du système si on introduit dans le réacteur initialement vide de volume constant maintenu à 450°C, 0,100 mol de dihydrogène et à,100 mol de dioxyde de carbone.
Pour cette question on adoptera la valeur $K^\circ = 0,09$

Réponse 1) $K \approx 0,075$ (0,076) 2) $\xi \approx 0,023$ mol

Exercice 8 : Dissociation du pentachlorure de phosphore. **

Sous l'action de la chaleur, le pentachlorure de phosphore se dissocie en dichlore et en trichlorure de phosphore. La transformation peut être modélisée par l'équation bilan : $\text{PCl}_5(g) = \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$.

A la température de 500 K et sous une pression de 1 bar, la densité par rapport à l'air du mélange gazeux obtenu quand l'équilibre est réalisé vaut 4,62. Les masses molaires atomiques de Cl et P valent respectivement 35,5 et 31,0 g/mol ; la masse molaire atomique de l'air vaut 29,0 g/mol.

Déterminer :

- 1- Le coefficient α de dissociation de PCl_5 dans ces conditions de température et de pression.
- 2- La constante d'équilibre de la réaction à cette température.
- 3- Le coefficient α' de dissociation de PCl_5 à la même température mais sous une pression de 0,2 bars.
On commencera par prévoir qualitativement la position de α' par rapport à α .

Réponses : a- $\alpha = 0,56$ b- $K^0 = 0,45$ c- $\alpha' = 0,83$

Exercice 9 : Vapocraquage de l'octane. **

La pétrochimie nécessite des alcènes légers qui n'existent pas dans le pétrole et qui sont fabriqués par pyrolyse de certaines fractions du brut en présence de vapeur d'eau ; c'est le vapocraquage dont le principe sera étudié dans le cas de l'octane en phase gazeuse : $\text{C}_8\text{H}_{18(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{C}_8\text{H}_{16(g)}$ pour laquelle on donne l'enthalpie libre standard

de réaction en fonction de la température T (en K)

$$\Delta G^\circ(T) = 140 - 0,11T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

- 1- Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction de cette transformation. Justifier le signe de l'entropie standard de réaction.
- 2- Considérant la déshydrogénation d'une mole d'acotane à la température $T = 1073$ K et sous une pression P constante, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour $P = 1,0$ bar et pour $P = 0,5$ bar
- 3- A partir de l'état d'équillnre obtenu pour P) 1,0 bar, on ajoute n moles de vapeur d'eau sous pression constante et à température constante ; montrer que cet ajout favorise deshydrogénation.

- 4- A l'échelle industrielle, cette réaction est réalisée à partir d'une mole d'octane, tel que le pourcentage massique en eau est de 50%. Partant d'une mole d'octane, déterminer les quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre pour une pression de 1 bar et à une température de 1073K. Conclure

Réponses : 1- $\Delta_r H^0 = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0 = 110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 2) à 1 bar $\xi = 0,28 \text{ mol}$; à 2 bar $\xi = 0,38 \text{ mol}$
 4- $n(\text{H}_2\text{O}) = 6,3 \text{ mol}$ et $\xi = 0,55 \text{ mol}$

Exercice 10 : Equilibre d'isomérisation. (facile)

On considère, en phase gazeuse, l'équilibre d'isomérisation entre le n-butane (butane linéaire), noté nBu, et le méthylpropane, noté iBu. On mesure, à l'équilibre, 31% de nBu à 44°C et 43% de nBu à 118°C.

- 1- Calculer les constantes d'équilibre à chaque température ♠.
- 2- Donner les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ en les supposant constantes sur l'intervalle de température. Commenter.

Réponses : 1- g , 2,23 et 1,33 2- $-7,22 \text{ kJ/mol}$ et $-16,3 \text{ J/K/mol}$.

Exercice 11 : Equilibre de sublimation du diiode. **

On considère l'équilibre de sublimation du diiode : $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$. $\text{I}_2(\text{g})$ est considéré comme un gaz parfait.

A l'équilibre entre les deux phases, des mesures donnent les valeurs suivantes pour la pression d'équilibre :

$P_1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ à $T_1 = 298 \text{ K}$ et $P_2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ à $T_2 = 373 \text{ K}$.

- 1- Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction de sublimation aux deux températures considérées puis en déduire l'enthalpie standard de la réaction en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.
- 2- Que valent les enthalpies standard de formation respectives de $\text{I}_2(\text{s})$ et $\text{I}_2(\text{g})$ à 298 K ?
- 3- Dans un réacteur fermé de température constante égale à 373 K et de volume $V_0 = 5,0 \text{ L}$ préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide.
 - 3a- Calculer la quantité minimale de diiode solide à introduire pour observer un équilibre de sublimation à l'état final ainsi que la quantité de diiode gazeux alors présente à l'équilibre.
 - 3b- On suppose que $n = 5,0 \text{ mmol}$. Déterminer les quantités de matière ainsi que l'enthalpie libre de réaction à l'état final.
 - 3c- Même question pour $n = 30 \text{ mmol}$.
- 4- A partir de l'état précédent ($n = 30 \text{ mmol}$), on augmente le volume du réacteur, tout en maintenant la température constante.
 - 4a- Calculer le volume V_1 pour lequel on observe la disparition du diiode solide.
 - 4b- Calculer la pression finale dans le réacteur pour $V = 20 \text{ L}$.
 - 4c- Donner l'expression de la pression P mesurée dans l'enceinte en fonction de son volume V puis tracer la courbe $P = f(V)$ pour des volumes variant de 5,0 à 20 L.

Réponse : 1- $\Delta_r G$: à T_1 : $19,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; à T_2 : $8,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\Delta_r H = 62,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 3a- $n(\text{I}_2)_{\min} = n(\text{I}_2(\text{g}))_{\text{eq}} = 0,010 \text{ mol}$ 3b- Rupture 3c- Equilibre 4a- $V_1 = 15 \text{ L}$ 4b- $P = 0,046 \text{ bar}$