TD n°6
Évolution et équilibre chimique

Exercice 1 : Synthèse du trioxyde de soufre ★ | ⚓ ✪

On étudie l'équilibre de formation du trioxyde de soufre :

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,SO_{3(g)}$$

La température et la pression du réacteur sont fixées à $T_r = 730\,K$ et P_r et on a $K^0(T_r) = 1{,}4\times10^4$. Le rendement d'une réaction est défini par le rapport entre la quantité de matière de produit réellement obtenue sur la quantité de matière maximale de produit possible.

1. Faire un tableau d'avancement et exprimer le quotient de réaction. En déduire la condition d'équilibre.
2. On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial composé de 0,05 mol de dioxygène, de 0,05 mol de dioxyde de soufre et de 0,40 mol de diazote. Quelle doit être la valeur de la pression totale P_r dans le réacteur ?
3. Comment évolue le rendement lorsqu'on augmente la pression, tout en maintenant la température constante ?
4. Calculer le rendement de la synthèse dans les conditions industrielles, c'est-à-dire pour une pression de 1,0 bar et à la température T_r.

Exercice 2 : Synthèse de l'ammoniac ★★ | ⚓ ♜

La synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir du diazote et du dihydrogène selon l'équilibre chimique d'équation :

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}$$

Données (à 298 K) :

	$NH_{3(g)}$	$H_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	$-46,2$	0	0
S_m^0 ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	192,5	130,6	191,5

1. En vous servant des données thermodynamique, déterminer :
   a) La valeur de l'enthalpie standard de réaction à 25 °C,
   b) La valeur de l'entropie standard de réaction à 25 °C. Proposer une interprétartion du signe de cette grandeur.
   c) La valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K puis à 700 K (on supposera vraie l'approximation d'Elligham).
2. En supposant que la réaction s'effectue à 700 K et que le système initial est constitué d'un mélange stoechiométrique des réactifs et du produit, sous une pression totale $P = 10\,bar$, comment évolue le système ?
3. On définit la température d'inversion T_i telle que $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Calculer la température d'inversion de cet équilibre. Proposer un sens physique à cette température.
4. Déterminer et comparer les valeurs des constantes d'équilibre à 298 K et à 700 K. À quelle température est-il préférable de réaliser cette synthèse ?
5. Industriellement, c'est l'autre choix qui est fait. Pouvez-vous proposer une explication ?

Exercice 3 : Synthèse de l'éthanol ★ | ⚓

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène, de bilan :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$$

1. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 400 K.
2. Calculer l'enthalpie libre de réaction à cette même température pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar.
3. Dans quel sens évolue le système ?
4. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre à pression et composition fixées ?

Données (à 298 K) :

	$C_2H_{4(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_5OH_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	52,3	$-241,8$	$-235,1$
S_m^0 ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	220	189	283

Exercice 4 : Formation du méthanol ★ | ♜

La réduction du dioxyde de carbone par le dihydrogène conduit au méthanol selon l'équation :

$$CO_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (\Delta_r H^0 = -59\,kJ\cdot mol^{-1})$$

Pour optimiser ce processus de synthèse (déplacer l'équilibre dans le sens direct), doit-on :

1. Se placer à haute ou basse température ?
2. Se placer à haute ou basse pression ?
3. Introduire du diazote à température et volume constants ?
4. Introduire du diazote à température et pression constantes ?
5. Introduire du dihydrogène à température et pression constantes ?

Exercice 5 : Production de dihydrogène par reformage ★★ | 💣

Pour éviter de stocker le dihydrogène, on peut équiper une pile à combustible d'un organe appelé reformeur dans lequel le dihydrogène est produit à partir d'un hydrocarbure. L'équation la plus simple de reformage est avec le méthane :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)}$$

Données (à 298 K) :

	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_{4(g)}$
$\Delta_f G^0$ (en $kJ\cdot mol^{-1}$)	$-137,2$	0	$-228,6$	$-50,3$
$\Delta_f H^0$ (en $kJ\cdot mol^{-1}$)	$-110,5$	0	$-241,8$	$-74,4$

1. Calculer, à $T_1 = 298\,K$ les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ associées à cet équilibre.
2. Calculer la constante d'équilibre à cette même température.
3. Étudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que l'augmentation de la pression à température constante sur le rendement de la production de dihydrogène.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur métallique à la température $T_2 = 1073\,\text{K}$ sous une pression totale $P^0 = 1\,\text{bar}$.

4. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette nouvelle température.
5. Déterminer alors les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre, sachant que l'on part d'un mélange équimolaire méthane/eau.
   Astuce : exprimer les pressions partielles à l'équilibre en fonction de $P(\text{CO})$ et P^0.
6. Déterminer l'influence d'un ajout d'eau à pression et température constantes sur le rendement de la réaction.

Exercice 6 : Synthèse de l'urée

★★ | 💣

L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$, utilisé pour augmenter la solubilité de certaines protéines. La réaction de formation de l'urée s'écrit :

$$2\,NH_{3(g)} + CO_{2(g)} = (NH_2)_2CO_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

Données à 298 K **:**

	$NH_{3(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$(NH_2)_2CO_{(s)}$
$\Delta_f H^0$ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-46,1$	$-393,5$	$-285,8$	$-333,2$
S_m^0 $(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$192,3$	$213,6$	$69,9$	$104,6$

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Commenter le signe obtenu.

Dans la suite, on supposera que ces grandeurs sont constantes avec la température.

3. Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante.
4. Calculer la température d'inversion T_i, c'est à dire la température telle que $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Quel sens donner à cette température ?
5. Comment varie la constante d'équilibre de cette réaction avec la température ? En déduire l'effet d'une augmentation de la température sur l'équilibre étudié, en supposant tous les autres paramètres constants.
6. Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale ? En déduire l'effet d'une augmentation de la pression sur l'équilibre étudié, en supposant tous les autres paramètres constants.

On part d'un mélange contenant initialement 5 mol d'ammoniac et 2 mol de dioxyde de carbone à 323 K. La réaction a lieu à température et volume fixés.

7. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction ξ_e et de la pression totale à l'équilibre P_e.
8. En déduire la pression à l'équilibre lorsque le rendement est de 90% (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de matière de produit réellement obtenue sur la quantité de matière maximale de produit possible).
   Astuce : Il y a un piège !
9. Déterminer alors la pression initiale P_i nécessaire pour atteindre un tel rendement.

Exercice 7 : Équilibre entre gaz

★★ | ♟ 🔧 💣

Dans cet exercice, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits. On étudie l'équilibre en phase gazeuse suivant :

$$2\,HI_{(g)} = I_{2(g)} + H_{2(g)}$$

à la température constante $T_1 = 900\,\text{K}$. Dans un récipient vide, de volume $V = 6\,\text{L}$, on introduit 2,00 mol d'iodure d'hydrogène gazeux, $HI_{(g)}$. À l'équilibre, la pression partielle en dihydrogène P_{H_2} est égale à 3,1 bar.

1. Calculer la pression initiale P_i dans le récipient.
2. Faire un tableau d'avancement. Comment évolue la quantité de matière de gaz dans le système ? En déduire la pression totale à l'équilibre P_{tot}.
3. Exprimer la constante d'équilibre K_1^0 à la température T_1 en fonction de P_{H_2} et P_{tot}. Faire l'application numérique.
4. Calculer la valeur du coefficient de dissociation noté α de l'iodure d'hydrogène HI à l'équilibre (le coefficient de dissociation d'une espèce est le rapport de la quantité de matière qui a réagi sur la quantité de matière initiale).

Le mélange gazeux initial est désormais constitué de 2,00 mol d'iodure d'hydrogène, 1,00 mol de dihydrogène et 1,00 mol de diiode. On a toujours $V = 6\,\text{L}$ et $T = T_1 = 900\,\text{K}$.

5. Le système est-il à l'équilibre ? Si non, dans quel sens évolue-t-il ?

On renouvelle l'expérience à une autre température : $T_2 = 769\,\text{K}$. La constante d'équilibre à cette température est $K_2^0 = 2{,}18 \times 10^{-2}$.

6. Par application de la relation de Van't Hoff, déterminer le signe de l'enthalpie standard de la réaction et calculer numériquement sa valeur (on se place dans l'approximation d'Elligham).
7. Quel est le lien entre $\Delta_r G^0$ et K^0 ? Déterminer alors l'entropie standard de la réaction.
