

TCHIMIE2 - Second principe et transformations chimiques

Travaux dirigés

Exercice 1: Dissociation du bromure de cuivre *

On considère l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) décrit par l'équation-bilan

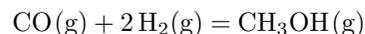


À $T_1 = 450 \text{ K}$, $p_{\text{éq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ et à $T_2 = 550 \text{ K}$, $p_{\text{éq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$.

- Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction à T_1 et à T_2 .
- On donne pour cette réaction $\Delta_r H^\circ = 94,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 169 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, valeurs supposées constantes sur l'intervalle $[450 \text{ K}, 550 \text{ K}]$. Commenter ces valeurs.
- Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10,0 \text{ L}$ et maintenu à 550 K , on introduit $0,500 \text{ mol}$ de bromure de cuivre (II).
 - Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?
- Le récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$, toujours à 550 K , contient à présent $0,500 \text{ mol}$ de bromure de cuivre (II) et $0,100 \text{ mol}$ de dibrome. Le système évolue-t-il, et si oui, comment ?

Exercice 2: Synthèse du méthanol **

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



On donne la constante d'équilibre de la réaction à 573 K : $K^\circ(573 \text{ K}) = 2,5 \times 10^3$. On définit le rendement ρ de la réaction par : $\rho = \frac{\xi_{\text{final}}}{\xi_{\text{max}}}$, où ξ désigne l'avancement de la réaction.

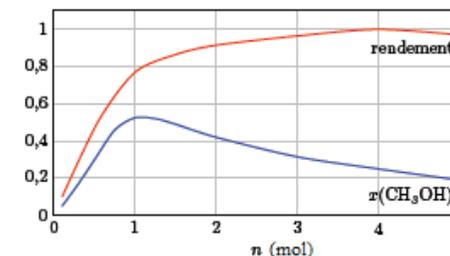


Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110,5	0	-201,5

- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de la synthèse du méthanol. Commenter.
- On désire obtenir, à l'équilibre, à $T = 573 \text{ K}$, en partant des proportions stœchiométriques en CO et H_2 , un rendement en méthanol égal à 99% . Quelle pression doit-on imposer ? Commenter.
- En opérant à $P = 200 \text{ bar}$, dans les proportions stœchiométriques, quelle doit être la température T pour que le rendement en méthanol gazeux à l'équilibre soit égal à 99% ? Commenter.

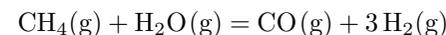
En opérant à $P = 200 \text{ bar}$ et $T = 573 \text{ K}$, on fait réagir n moles de monoxyde de carbone avec 2 moles de dihydrogène, n variant entre $0,1 \text{ mol}$ et 5 mol . H_2 étant le réactif le plus cher, on le prend comme référence pour définir le rendement de la réaction. On trace les variations du rendement de la réaction et de la fraction molaire en CH_3OH du mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de n .



- Expliquer comment on peut obtenir ces courbes par le calcul.
- Quelle valeur de n vous semble optimale ? Commenter.

Exercice 3: Equilibre de production du 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 gaz naturel ; l'équation-bilan modélisant la transformation mise en jeu est :



- Calculer à 298 K les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ associées à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre à la même température.
- Étudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur le rendement en dihydrogène. Faire de même pour une augmentation de pression à température constante.
- La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de nickel, à la température $T = 1073 \text{ K}$ et sous la pression totale $P = 1,0 \text{ bar}$.
 - Calculer la valeur de la constante d'équilibre à $T = 1073 \text{ K}$.
 - Expliquer comment déterminer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz sachant que l'on part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau.
 - Étudier l'influence d'un ajout d'eau à pression et à température constantes sur le rendement en dihydrogène.

Données à 298 K :

Espèces chimiques	CO _(g)	H _{2(g)}	H ₂ O _(g)	CH _{4(g)}
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-110,5	0	-241,8	-74,4
$\Delta_f G^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-137,2	0	-228,6	-50,3



Une unité de reformage du méthane du groupe Airliquide

Exercice 4: Production du nitrure de silicium ****Le nitrure de silicium**

Le nitrure de silicium (Si₃N₄) offre une excellente combinaison de propriétés de matériaux. Ce matériau céramique est comparable en légèreté au carbure de silicium (SiC) mais sa microstructure lui assure une excellente résistance au choc thermique et sa haute ténacité à la rupture le rend résistant aux impacts et aux chocs. Quelques-unes de ses propriétés remarquables sont :

- Très faible densité (3,21 g/cm³)
- Bonne résistance à la flexion (850 MPa)
- Très bonne résistance aux chocs thermiques : paramètres de contrainte thermique élevés (569 K)
- Température d'exploitation maximale en atmosphère oxydante : 1300°C
- Température d'exploitation maximale en atmosphère neutre : 1600°C

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer le nitrure de silicium Si₃N₄. La plus simple est la formation de Si₃N₄ solide par adsorption de diazote gazeux sur le silicium solide.

Dans cette dernière partie, il s'agit de déterminer la température atteinte en fin de procédé industriel lorsque la pression est de 1,00 bar. Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits. Les phases solides sont non-miscibles et considérées pures. Les enthalpies standard de formation, entropies molaires standard et capacités calorifiques standard sont données à 298 K.

Espèces chimiques	Si(s)	N _{2(g)}	Si ₃ N _{4(s)}
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹			-744
C_p° en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	23,9	27,9	95
S_m° en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	18,8	191	107

Températures de fusion sous 1 bar : $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1687 \text{ K}$; $T_{\text{fus}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2173 \text{ K}$
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Écrire l'équation-bilan modélisant la transformation de synthèse de Si₃N₄, notée (1), avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles, dans le domaine de température T telle que $298 \text{ K} \leq T < 1687 \text{ K}$.
2. Que vaut l'enthalpie standard de formation de Si(s) et de N_{2(g)}? Pourquoi? En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$.
3. Calculer l'entropie standard de réaction (1) à $T_0 = 298 \text{ K}$. Son signe était-il prévisible?
4. En déduire la valeur de $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$, enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K puis la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction (1) à 298 K.
5. Que peut-on déduire de ce dernier résultat, quant à l'avancement de la réaction (1) à 298 K? Comment qualifie-t-on alors la réaction (1)?
6. On réalise la réaction (1) sous une pression P° de 1,00 bar, en introduisant les réactifs en proportions stoechiométriques. La température initiale des réactifs est de 298 K. Calculer la température finale du système en considérant la réaction (1) totale et adiabatique. Cette température peut-elle être atteinte en pratique dans une enceinte?
7. Dans l'industrie, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stoechiométriques. En fin de transformation, il reste 90% de la quantité de matière initiale de diazote. Calculer la température finale réellement atteinte lors de la production du nitrure de silicium.