

Exercices de cours : Deuxième principe de la thermodynamique appliqué à la chimie

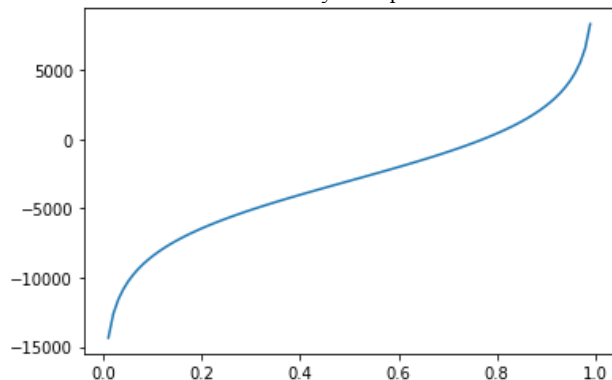
Ex 1 : distinction entre $\Delta_r G$ et ΔG

Etude à 25°C sous $p^\circ = 1 \text{ bar}$ de l'équilibre d'isomérisation du but-2-ène en phase homogène gazeuse :
 $Z = E$ (catalysé par l'acide sulfurique)

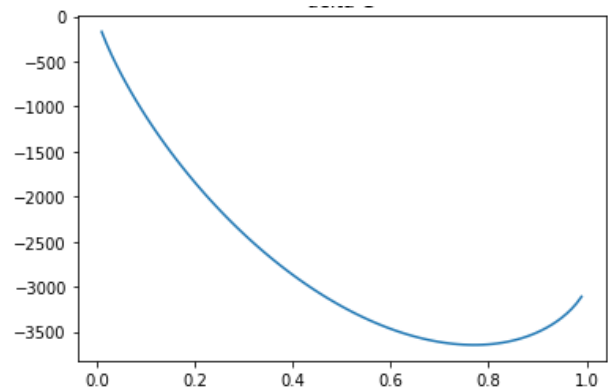
On donne : $\mu_Z^\circ - \mu_E^\circ = 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Initialement, on part de $n = 1 \text{ mol}$ de Z .

- Calculer $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ de la réaction d'isomérisation.
- Ecrire l'expression de l'enthalpie libre G du système en fonction de l'avancement ξ de la réaction.
- Ecrire l'expression de $\Delta_r G$ pour l'avancement de réaction ξ . La courbe représentant la fonction $\Delta_r G$ en fonction de l'avancement ξ est reproduite ci-dessous :



- Donner l'expression de $\Delta G(\xi)$. La courbe représentative de cette fonction est donnée ci-dessous :

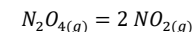


- Utiliser les courbes données pour estimer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} . Comment peut-on l'obtenir par le calcul ?

Ex 2 : dimérisation du dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote est un composé chimique de formule NO_2 . Concentré, il se présente comme un gaz toxique suffoquant à l'odeur âcre et piquante caractéristique. C'est un précurseur de la production industrielle de l'acide nitrique HNO_3 et un polluant majeur de l'atmosphère terrestre produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques.

Ce gaz a un équilibre permanent, mais dépendant des conditions de température et de pression, avec son dimère, le peroxyde d'azote :



On introduit dans un récipient maintenu à une pression constante de $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et à $T = 25^\circ\text{C}$, n moles de dioxyde d'azote. La densité par rapport à l'air du mélange, à l'équilibre, est $d = 2.34$.

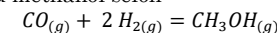
- Calculer les pressions partielles des deux gaz.
- Calculer la constante d'équilibre K° à 25°C
- Quelle serait la composition du mélange, à la même température mais sous $p = 10 \text{ bar}$?
- Compléter le tableau suivant établi à 25°C :

espèce	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
$\mu^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	51.79	?
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	33.09	9.66
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	240.22	?

Ex 3 : Synthèse du méthanol

Le méthanol est utilisé comme solvant dans les vernis-laques, peintures, ciments, encres, antigels, colorants, plastiques et diverses peintures industrielles. Le méthanol n'étant pas présent en quantité importante dans la nature, il doit être produit industriellement. C'est aussi un carburant pour les fusées. Plusieurs voies de synthèse existent à partir des molécules les plus accessibles contenant un seul atome de carbone : CO et CO_2 . La synthèse à partir de CO_2 serait un moyen de valoriser ce gaz produit en grande quantité, mais elle n'est pas au point. La production du méthanol est donc faite à partir de CO et de H_2 .

On étudie l'équilibre de synthèse du méthanol selon :



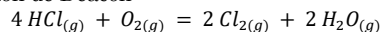
- Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ à 298 K pour cet équilibre.
- En déduire $\Delta_r S^\circ$ à 298 K ; son signe était-il prévisible ?
- En supposant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température, calculer la température pour laquelle la constante K° vaut $8 \cdot 10^{-3}$.
- On étudie l'équilibre à cette température pour laquelle la constante d'équilibre $K^\circ = 8 \cdot 10^{-3}$. Dans un réacteur, on introduit $n_1 = 3 \text{ mol}$ de $\text{CO}(\text{g})$ et $n_2 = 5 \text{ mol}$ de $\text{H}_2(\text{g})$. Quelle doit être la pression du système pour que le taux de conversion du monoxyde de carbone soit de 80 % ?

Données à 298K : (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

espèces	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
$\Delta_f H_i^\circ$	-110,5	-201,2
$\Delta_f G_i^\circ$	-137,3	-161,9

Ex 4 : Détermination de l'état final d'un système à l'équilibre : Résolution par dichotomie (Python)

Industriellement, le dichlore est obtenu essentiellement par l'électrolyse du chlorure de sodium. Cependant, on en obtient aussi (environ 5% de la production totale) à partir du chlorure d'hydrogène récupéré comme sous-produit des réactions de chloration organique, selon une réaction de conversion par le dioxygène appelée réaction de Deacon :



La constante d'équilibre cette réaction vaut : $K^\circ = 9,1 \cdot 10^2$ à 350°C.

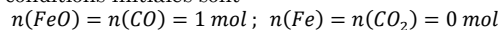
On considère une première expérience où les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, la quantité de matière apportée de dioxygène étant notée n_o . Tout au long de la transformation, le système est maintenu à une température de 350°C et à une pression constante $p = 2,0 \text{ bar}$.

- Le coefficient de dissociation du chlorure d'hydrogène est défini par : $\alpha = \frac{n(\text{HCl transformé})}{n(\text{HCl initial})}$
Exprimer le quotient réactionnel associé à l'équation de Deacon en fonction de α , p et la pression standard p° .
- Déterminer la valeur du coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$. On utilisera une résolution numérique basée sur la méthode de la dichotomie.

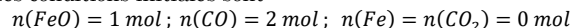
Ex 5 : Etat d'équilibre ou rupture d'équilibre

Soit l'équilibre $\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ à $T = 1000 \text{ K}$ avec $K^\circ(T) = 1.25$

Dans un premier cas, les conditions initiales sont :



Dans un second cas, les conditions initiales sont :

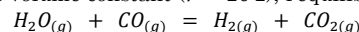


Pour chaque cas, répondre aux questions suivantes :

- Dans quel sens évolue le système chimique ?
- Quel est l'état final obtenu ?
- Où est le point figuratif de l'état final sur la courbe $G(\xi)$?

Ex 6 : Relation de Van't Hoff

On étudie, dans une enceinte de volume constant ($V = 20 \text{ L}$), l'équilibre en phase gazeuse :



On a mesuré à $T = 298 \text{ K}$, l'enthalpie standard de cette réaction : $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -41,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entropies standard molaires à 298 K :

espèce	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2_{(g)}$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	197,7	188,9	213,6	130,4

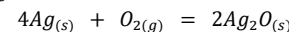
- Calculer l'entropie standard de réaction et la constante d'équilibre à $T = 298 \text{ K}$.

A $T' = 500 \text{ K}$, dans un réacteur thermostaté, l'équilibre est atteint à partir d'un mélange initial contenant $n = 1,20 \text{ mol}$ de monoxyde de carbone et $n = 1,20 \text{ mol}$ de vapeur d'eau. Quand l'équilibre chimique est atteint, les pressions partielles de dioxyde de carbone et du dihydrogène sont égales à $p = 2,30 \text{ bar}$.

- En déduire les valeurs de $K^\circ(T')$ et de $\Delta_r G^\circ(T')$.
- Pouvait-on prévoir l'augmentation ou la diminution de K° avec la température ?

Ex 7 : Etablissement et rupture d'équilibre, application de la notion de variance

Soit l'équilibre en phase hétérogène :

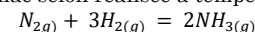


On se place à une température $T = 98^\circ\text{C}$ et on donne $K^\circ(T) = 43,1$. A l'état initial, le récipient indéformable de volume $V = 2 \text{ L}$ est vide de gaz et contient $n_o = 0,10 \text{ mol}$ de $\text{Ag}_{(s)}$. Un ajout progressif de $n \text{ mol}$ de dioxygène gazeux est réalisé.

- Calculer la variance associée à ce système à l'équilibre. Commenter la valeur obtenue.
- Quelle(s) condition(s) sur n_o sont requises pour obtenir l'équilibre ?
- Déterminer la relation $P(\text{O}_2) = f(n_o)$. Tracer l'allure du graphe associé.
- Calculer la variance du système sur les différentes portions de la courbe. Commenter.

Ex 8 : Déplacement d'équilibre lors de l'ajout de gaz actif dans des conditions isotherme et isobare

On considère la synthèse de l'ammoniac selon réalisée à température fixée sous $P = p^\circ$:



On se trouve dans un état d'équilibre du système où la fraction molaire en diazote est égale à 0,58. Afin d'améliorer le rendement on envisage :

- l'ajout de $\text{NH}_{3(g)}$ à T et P constantes.
- l'ajout de $\text{N}_{2(g)}$ à T et P constantes

Peut-on prévoir la variation du quotient réactionnel suite à cet ajout élémentaire dans chacun des 2 cas envisagés ? Si oui conclure sur le sens d'évolution du système sinon effectuer une différentiation logarithmique du quotient réactionnel Q_r afin de pouvoir conclure.

Ex 9 : Influence de la composition initiale sur l'état final d'équilibre

On reprend l'exercice 4 autour de l'équilibre de Deacon.

On étudie l'influence de différents facteurs sur la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$. Les conditions expérimentales mises en jeu et les résultats correspondants sont donnés dans le tableau ci-après.

Commenter la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$ obtenue dans les expériences 2, 3 et 4 par rapport à celle trouvée pour l'expérience 1 (traitée dans Exercice 3) ; interpréter à partir d'un raisonnement portant sur le quotient réactionnel.

expérience	température /°C	mélange initial	p/bar	$\alpha_{\text{éq}}$
1	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2	2,0	cf. question 2
2	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2 apporté par de l'air	2,0	0,83
3	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2	1,0	0,82
4	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2 + catalyseur à base de chlorure de cuivre	2,0	0,85