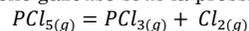


TD : Deuxième principe de la thermodynamique appliqué à la chimie

Ex 1 : équilibre en phase gazeuse

On étudie l'équilibre en phase homogène gazeuse sous la pression atmosphérique :



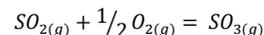
A 300 °C, le taux de dissociation de $PCl_{5(g)}$ est $\alpha = 0.95$

A 130 °C, le taux de dissociation de $PCl_{5(g)}$ est $\alpha = 0.05$

1. Calculer :
 - a. Les valeurs de la constante d'équilibre K° à 300°C et à 130°C.
 - b. L'enthalpie standard de réaction en supposant sa valeur indépendante de la température.
2. On fait réagir $n = 0.1 \text{ mol}$ de pentachlorure de phosphore à 210°C.
 - a. Calculer la variation d'enthalpie ΔH au cours de la réaction.
 - b. Calculer la variation d'entropie ΔS au cours de la réaction.

Ex 2 : synthèse industrielle du trioxyde de soufre

Le trioxyde de soufre SO_3 est obtenu industriellement en oxydant SO_2 par le dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur composé essentiellement de pentaoxyde de vanadium, V_2O_5 selon la réaction en phase gazeuse :



1. Calculer à 298 K l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.
2. En supposant ces dernières grandeurs indépendantes de la température, exprimer l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre en fonction de la température. Que vaut la température d'inversion de cet équilibre ?
3. On travaille à $T = 700 \text{ K}$ sous une pression de $p^\circ = 1 \text{ bar}$ en faisant réagir des volumes égaux de dioxyde de soufre et d'air, l'air étant composé de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote. Calculer le rendement de cette synthèse dans ces conditions.
4. On envisage la réaction entre $2n = 2 \text{ mol}$ de dioxyde de soufre et $n = 1 \text{ mol}$ de dioxygène à la température d'inversion sous une pression de $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Calculer le nouveau rendement. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG , la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropie ΔS au cours de cette transformation (entre l'instant initial et celui correspondant à l'état d'équilibre).

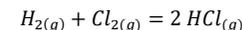
Données à 298 K :

espèces	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H_i^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-296,90	-395,18	0
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	248,53	256,23	205,03

Ex 3 : création d'entropie

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : $n = 1 \text{ mol}$ de $H_{2(g)}$ et $n = 1 \text{ mol}$ de $Cl_{2(g)}$ sous $T_o = 298 \text{ K}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Il se produit la réaction :



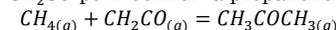
On donne :

$$\Delta_f H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 298 K. Que peut-on en déduire pour l'état d'équilibre.
2. Calculer la variation d'enthalpie ΔH du système. Commenter son signe.
3. Exprimer la variation d'enthalpie libre ΔG du système en fonction de $\Delta_r G^\circ$, R et T_o . Calculer ΔG .
4. Exprimer S_c en fonction de ΔG et T_o . Calculer S_c .
5. Calculer la variation d'entropie ΔS du système.
6. Commenter les signes de S_c et de ΔS .

Ex 4 : Synthèse de la propanone en phase gazeuse

Le méthane réagit avec le cétène CH_2CO pour donner la propanone selon la réaction :



1. Calculer $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.
2. En déduire les valeurs de la constante d'équilibre K° et de l'entropie standard absolue de la propanone à 298 K.
3. Déterminer la température T_1 pour laquelle $K^\circ = 20$, en admettant que l'enthalpie et l'entropie standard de réaction soient indépendantes de la température.

On réalise l'équilibre ci-dessus à la température T_1 .

4. Calculer le rendement de cette réaction à l'équilibre quand on part des réactifs en proportions stœchiométriques sous une pression de $p^\circ = 1 \text{ bar}$.
5. Sous quelle pression faut-il travailler pour obtenir un rendement de 98 %, les réactifs étant pris dans les proportions stœchiométriques ?

Données à 298 K

espèces	$CH_{4(g)}$	$CH_2CO_{(g)}$	$CH_3COCH_{3(g)}$
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	186,2	247,3	?
$\Delta_f H_i^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-74,83	-61,03	-216,5
$\Delta_f G_i^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-50,81	-61,86	-152,7

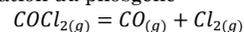
Ex 5 : Dissociation du phosgène

Le phosgène est un gaz hautement toxique à température ambiante, qui fait partie des armes chimiques et gaz de combat de la classe des agents suffocants. En cas d'inhalation, après une phase d'irritation et larmoiements, une période asymptotique de 20 minutes à plus de 24 heures précède un syndrome de détresse respiratoire aiguë puis la mort.

Le phosgène a été déployé pour la première fois comme arme chimique par les Français en 1915 pendant la Première Guerre mondiale.



On s'intéresse à la réaction de dissociation du phosgène :



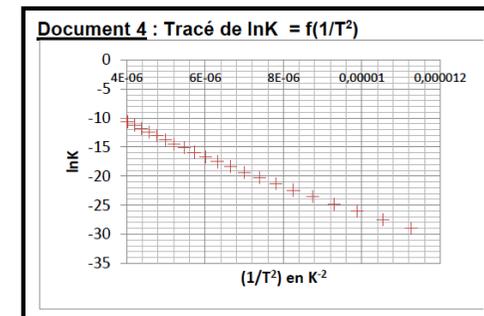
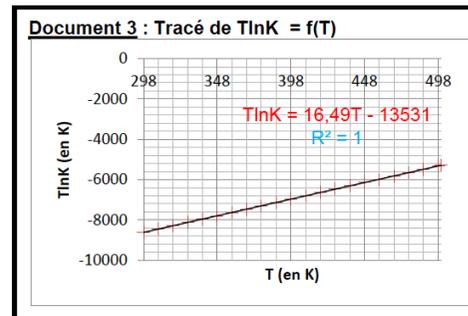
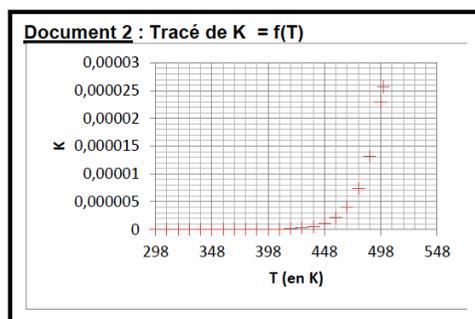
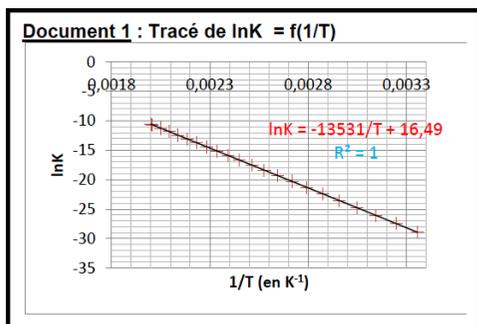
- À l'aide des documents ci-dessous, préciser le signe de l'enthalpie standard de réaction considérée comme indépendante de la température.
- Déterminer les valeurs de l'entropie standard de réaction et de l'enthalpie standard de réaction.
- Proposer des conditions opératoires (pression, température, composition) permettant de favoriser la réaction.
- À 400 K, sous une pression de $p^\circ = 1 \text{ bar}$ et en partant initialement du seul réactif, déterminer le taux de dissociation du phosgène à l'équilibre, ainsi que la densité du mélange gazeux. ($M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

À 500 K, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 0,12$.

- On enferme, dans une enceinte préalablement vide, de volume $V = 100 \text{ L}$ constant, à $T = 500 \text{ K}$, $n = 2 \text{ mol}$ de phosgène gazeux. Calculer les pressions partielles et la pression totale à l'équilibre.
- On enferme, maintenant, dans la même enceinte, vidée au préalable, $n' = 1 \text{ mol}$ de phosgène, $n' = 1 \text{ mol}$ de CO et $n' = 1 \text{ mol}$ de dichlore. Calculer l'enthalpie libre de réaction du système et déduire le sens de l'évolution.

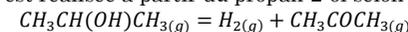
Données

masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C : 12 O : 16 Cl : 35,5



Ex 6 : Influence de la température sur l'équilibre

La synthèse de la propanone est réalisée à partir du propan-2-ol selon le bilan suivant :



On donne les valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques standard à différentes températures :

T (K)	416,7	455,7	491,6
$K^\circ(T)$	0,124	0,525	1,57

- La réaction de synthèse de la propanone est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.
- Déduire des données une valeur pour l'enthalpie standard de réaction et pour l'entropie standard de réaction. On fera une approximation que l'on énoncera.
- Donner une interprétation du signe de l'entropie standard de réaction.
- Quelle est la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre standard à 440 K ?
- À 440 K, on mélange $n = 1 \text{ mol}$ de chacune des trois espèces sous $p = 3 \text{ bar}$ maintenue constante. Le système évolue-t-il ? Si oui, dans quel sens ?

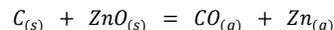
Ex 7 : Degré de liberté

Calculer la variance des systèmes suivants puis leur nombre de degrés de liberté (indiquer la ou les relation(s) supplémentaire(s) sur les variables intensives imposée(s) par l'opérateur).

- $\text{COCl}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ avec uniquement $\text{COCl}_{2(g)}$ à l'état initial
- $2\text{CaC}_2(s) + 3\text{O}_2(g) = 2\text{CaO}(s) + 4\text{CO}(g)$ uniquement les réactifs à l'état initial en proportions quelconques
- $4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{Cl}_2(g)$ uniquement les réactifs à l'état initial en proportions quelconques puis en proportions stœchiométriques

Ex 8 : Rupture d'équilibre

On considère l'équilibre :

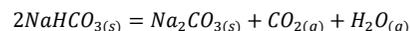


À $T = 1300\text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(T) = 11,8$. On place dans une enceinte initialement vide, de volume invariable $V = 10\text{ L}$, à $T = 1300\text{ K}$, $n\text{ mol}$ de carbone graphite et $n\text{ mol}$ d'oxyde de zinc.

- Calculer la pression d'équilibre.
- On prend $n = 0,50\text{ mol}$, quelle est la pression du mélange obtenu ? A-t-on atteint l'équilibre ?
- On suppose maintenant que n varie de 0 à $1,0\text{ mol}$, déterminer la pression du mélange en fonction de n . On précisera dans quel domaine l'équilibre est atteint et dans quel domaine il y a rupture d'équilibre.

Ex 9 : Levure chimique

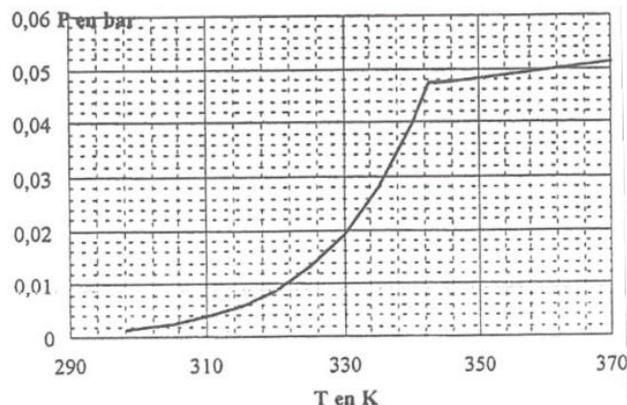
Le bicarbonate de sodium solide peut libérer du dioxyde de carbone lorsqu'il est chauffé :



Plus la température s'élève, plus un véritable dégazage de $CO_{2(g)}$ est constaté. Il est ainsi utilisé comme un agent chimique levant de pâtes farineuses et de divers gâteaux.

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction supposée indépendante de la température.
- La constante d'équilibre vaut $K^\circ(T_1) = 4,9 \cdot 10^{-7}$ à la température de $T_1 = 298\text{ K}$. Calculer la constante d'équilibre à $T_2 = 350\text{ K}$.
- Dans une enceinte de volume constant $V = 30,0\text{ L}$, initialement vide, on introduit $n = 5,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$ de $NaHCO_{3(s)}$. Quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de T_1 ainsi que les quantités de matière des différents composés. Que vaut alors l'enthalpie libre de réaction du système ?

Le volume étant maintenu constant à $V = 30,0\text{ L}$, on augmente régulièrement la température de l'enceinte jusqu'à 370 K . On relève la pression totale en fonction de la température. Le graphe correspondant est donné ci-dessous.



- Interpréter l'allure de la courbe en précisant l'état du système dans les deux domaines. Donner les expressions littérales des deux parties de la courbe ainsi que le signe de l'enthalpie libre de réaction du système dans chaque domaine.

Données

Enthalpies standard de formation

$$\Delta_f H_i^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) : NaHCO_{3(s)} : -950,8$$

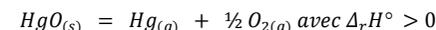
$$Na_2CO_{3(s)} : -1130,7$$

$$CO_{2(g)} : -393,5$$

$$H_2O_{(g)} : -241,8$$

Ex 10 : Optimisation d'un procédé chimique

On considère l'équilibre obtenu par la réaction :



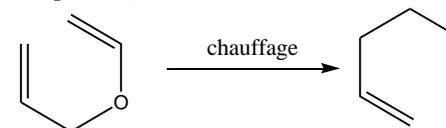
en introduisant initialement de l'oxyde mercurique dans un récipient vide d'air.

Etudier l'influence à partir de cet état d'équilibre :

- d'une augmentation de pression
- d'une augmentation de température
- d'une addition de dioxygène à T et P constantes
- d'une addition d'un gaz inerte, à T et P constantes
- d'une addition de dioxygène à T et V constantes

Ex 11 : Détermination expérimentale de grandeurs d'activation

A température élevée en phase gazeuse, le 3-oxahexa-1,5-diène s'isomérisé en pent-4-énal :



Le processus d'isomérisation est modélisé par une réaction directe d'ordre 1 par rapport au réactif, de constante de vitesse k , sans réaction opposée. Les valeurs expérimentales de k ont été relevées en fonction de la température.

$T(K)$	$10^3 \cdot k (s^{-1})$
427,7	0,120
440,2	0,341
451,1	0,788
456,7	1,166
469,1	2,875
469,4	3,021
473,7	3,838
473,8	3,789

- Déterminer les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius.
- Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard d'activation $\Delta^\ddagger H^\circ$ et de l'entropie standard d'activation $\Delta^\ddagger S^\circ$ grandeur supposées indépendantes de la température.

On donne l'expression de k dans la théorie d'Eyring :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

- Interpréter le signe de $\Delta^\ddagger S^\circ$.