

# TD : TM\_3 Étude et optimisation d'un procédé physico-chimique

## Exercice 1 : Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre (\*)

### 1. A partir de valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $S_m^\circ$ (Le plus fréquent)

1.1. Établir l'expression de  $\Delta_r G^\circ(T)$  pour la réaction de formation de l'alumine  $Al_2O_{3(s)}$  à partir de l'aluminium et du dioxygène (avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène) :

- a. pour un domaine de température comprise entre 300 et 930 K.
  - b. pour un domaine de température comprise entre 930 et 2000 K.
- 1.2. Calculer la valeur de  $K^\circ$  à 500 K.

#### Données :

Enthalpies molaires standards de formation,  $\Delta_f H^\circ$  à 298 K, en  $kJ.mol^{-1}$  :  $Al_2O_{3(s)}$  : - 1680

Entropies molaires standards,  $S_m^\circ$ , à 298 K, en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  :  $Al_{(s)}$  : 30 ;  $Al_2O_{3(s)}$  : 60 ;  $O_{2(g)}$  : 200

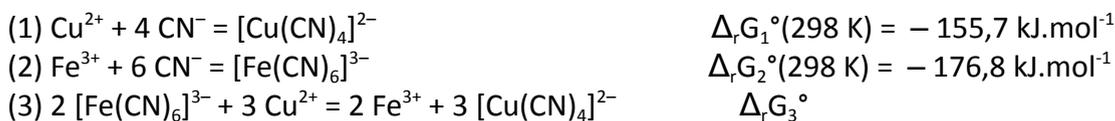
Enthalpie standard de fusion de l'aluminium : 10,71  $kJ.mol^{-1}$

Température de fusion sous 1 bar :  $T_f(Al) = 930$  K ;  $T_f(Al_2O_3) = 2320$  K

Température d'ébullition sous 1 bar :  $T_{éb}(Al) = 2740$  K

### 2. A partir d'autres valeurs de $\Delta_r G^\circ$

Soit les 3 réactions suivantes :



2.1. Exprimer  $\Delta_r G_3^\circ$  en fonction de  $\Delta_r G_1^\circ$  et  $\Delta_r G_2^\circ$ .

2.2. En déduire l'expression de  $K_3^\circ$  en fonction de  $K_1^\circ$  et  $K_2^\circ$ . Faire l'application numérique à 298 K.

### 3. A partir de valeurs de $\mu^\circ$

On donne les entropies molaires et les potentiels chimiques standard à 298 K :

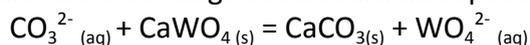
	CO (g)	H <sub>2</sub> O (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
$s^\circ$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	197,7	188,9	213,6	130,4
$\mu^\circ$ (en $kJ.mol^{-1}$ )	-137,1	-277,8	-394,4	0

3.1. Calculer  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  à 298 K pour la réaction  $CO (g) + H_2O (g) = CO_2 (g) + H_2 (g)$

3.2. En déduire la valeur de  $K^\circ$  à 800 K pour cette réaction, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

### Exercice 2 : Composés du tungstène (\*)

Le traitement aqueux en milieu carbonate du tungstate de calcium repose sur la réaction suivante :



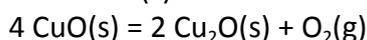
1. Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 200 °C.
2. Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, grandeurs supposées indépendantes de la température.

Données thermodynamiques :

$T$ (en °C)	175	200	250
$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-0,71	-1,41	-2,67

### Exercice 3 : Décomposition de l'oxyde de cuivre (+II) (\*)

On considère l'équilibre de décomposition de CuO(s) :



On donne, à 298 K :

	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-157,3	-168,6	?
$S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	42.6	93.1	205.0

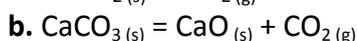
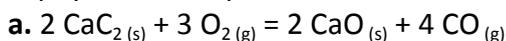
On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

Dans un réacteur de  $V = 1,05$  L, maintenu à haute température (1275 K), on place : 0,100 mol de CuO<sub>(s)</sub> ; 0,010 mol de Cu<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> ;  $n$  mol de O<sub>2(g)</sub>.

1. Calculer la constante d'équilibre à 298 K, puis à 1275 K.
2. Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  et l'enthalpie libre de réaction dans les deux cas suivants :  $n = n_1 = 2,00$  mmol et  $n = n_2 = 3,00$  mmol. Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution du système.
3. Déterminer, dans le premier cas, les quantités de matière à l'équilibre.

### Exercice 5 : Variance et nombre de degré de liberté (\*)

1. Déterminer le nombre de variables intensives à fixer pour obtenir un état d'équilibre quelconque des systèmes physico-chimiques suivants :



c. Dans le deuxième cas, l'expérimentateur peut-il fixer arbitrairement la pression et la température pour que le système atteigne un état d'équilibre chimique parfaitement établi ? Peut-il fixer la température et le volume ?

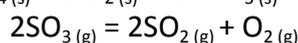
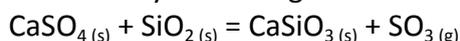
2. On considère l'équilibre :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$ . Déterminer le nombre de degré de liberté si :

a. les constituants sont en proportions quelconques ;

b. on part des réactifs seuls et en proportions quelconques ;

c. on part des réactifs seuls et en proportions stœchiométriques.

3. Calculer le nombre de degré de liberté d'un système siège des deux équilibres :



Que devient ce nombre si l'on effectue la décomposition en partant uniquement de CaSO<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub> ?

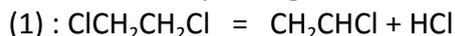
### **Exercice 6 : Déplacement de l'équilibre (\*\*)**

Comment évolue l'équilibre  $4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$  pour lequel  $\Delta_r H^\circ < 0$  :

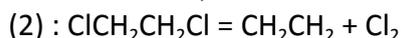
1. Si la pression est augmentée à température constante ?
2. Si la température est augmentée à pression constante ?
3. En présence de déshydratant ?
4. Si on ajoute du dioxygène ?
5. Si un gaz inactif (argon, par exemple) est ajouté :
  - a. à température et volume constants ?
  - b. à température et pression constantes ?

### **Exercice 7 : Minimisation de réactions secondaires (\*\*)**

La voie industrielle de synthèse du chlorure de vinyle  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ , monomère du polymère PVC (poly-chlorure de vinyle), est la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane en phase gazeuse :



Une réaction compétitive peut cependant se dérouler, conduisant à l'éthène comme produit secondaire :



Le nombre de degrés de liberté du système obtenu à partir du 1,2-dichloroéthane est de 2. À pression et température fixées, les deux équilibres peuvent donc coexister. Les constantes d'équilibre correspondantes ont pu être déterminées à différentes températures :

$T$ (°C)	100	550	1100
$K_1^\circ$	$1,6 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^2$	$4,5 \times 10^4$
$K_2^\circ$	$3,3 \times 10^{-19}$	$2,8 \times 10^{-5}$	1,2

1. Vaut-il mieux, si on ne prend en compte que la réaction souhaitée, travailler à une température basse ou élevée ?
2. Que vaut, aux différentes températures, le *ratio* entre la quantité de  $\text{CH}_2\text{CHCl}$  produite et celle d'éthène à l'équilibre, en partant de 1,2-dichloroéthane comme seul réactif ?
3. Pourquoi la réaction de pyrolyse est-elle réalisée entre 500 et 600°C dans l'industrie ?

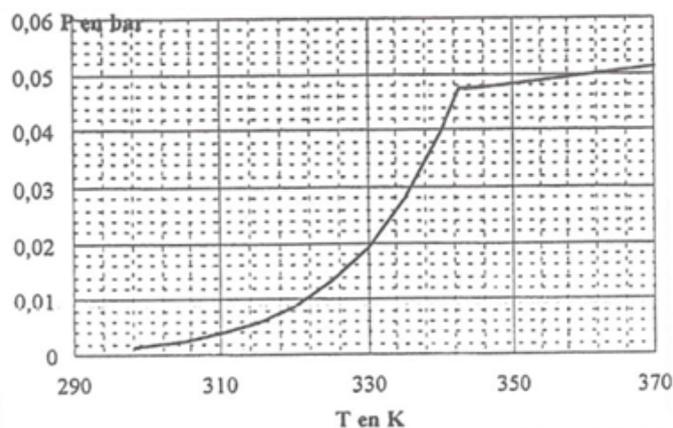
### Exercice 8 : Courbe d'évolution de la pression en fonction de la température (\*\*\*)

L'hydrogencarbonate de sodium peut se dissocier selon la réaction suivante :



Les solides  $\text{NaHCO}_{3(s)}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$  ne sont pas miscibles.

1. Calculer la variance de cet équilibre.
2. Calculer le nombre de degrés de liberté si on part d'un système contenant initialement uniquement le réactif.
3. La constante de l'équilibre vaut  $4,9 \cdot 10^{-7}$  à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.
4. Dans une enceinte de volume constant  $V = 30,0 \text{ L}$ , initialement vide, on introduit  $n = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{NaHCO}_{3(s)}$ .
  - a) Calculer, à l'état final, les pressions partielles du dioxyde de carbone et de l'eau.
  - b) Calculer la quantité (en moles) de  $\text{NaHCO}_{3(s)}$  restant.
5. On augmente la température du système jusqu'à 370 K, en gardant le volume du réacteur constant. On relève alors la pression totale en fonction de la température. Le graphe correspondant est donné ci-contre.



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

#### Données :

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

	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{) à 298 K}$	-950,8	-1130,7	-393,5	-241,8