Correction TD : TM_3 Étude et optimisation d'un procédé physico-chimique

CORRECTION

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

1. **A partir de valeurs de $\Delta_f H°$ et $S_m°$ (Le plus fréquent)**

1.1. Établir l'expression de $\Delta_r G°(T)$ 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.
La réaction étudiée est :

$$4/3\ Al_{(s)} + O_{2\,(g)} = 2/3\ Al_2O_{3(s)}$$

Pour T compris entre 300 K et 930 K, on a donc :

$$\Delta_r H°_1 = \frac{2}{3}\Delta_f H^{\circ}\left(Al_2O_{3(s)}\right) = \ -\ 1120\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S°_1 = \frac{2}{3}S^{\circ}_m\left(Al_2O_{3(s)}\right) - S^{\circ}_m\left(O_{2(g)}\right) - \frac{4}{3}S^{\circ}_m\left(Al_{(s)}\right) = \ -\ 200\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Donc :

$$\Delta_r G°_1(en\ J.mol^{-1}) = -\ 1,12 \times 10^{6} +\ 200 \times T$$

b. Pour un domaine de température comprise entre 930 et 2000 K.
Dans ce domaine de température, Al est liquide. Pour le calcul de $\Delta_r H°_2$, on doit donc passer par un état fictif car l'enthalpie molaire standard de formation à 298 K de Al_2O_3 (s) est considérée pour l'état standard de référence de Al à 298 K qui est solide à cette température.

$$\begin{tikzcd}
\frac{4}{3}Al(l) + O_2(g) \arrow[dr, "-\frac{4}{3}\Delta_{fus}H°(Al)"'] & = & \frac{2}{3}Al_2O_3(S) \\
& \frac{4}{3}Al(s) + O_2(g) \arrow[ur, "\Delta_r H°_1"'] &
\end{tikzcd}$$

$$\Delta_r H°_2 = \Delta_r H^{\circ}_1 - \frac{4}{3}\Delta_{fus} H^{\circ}(Al) = \ -\ 1134\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S°_2 = \Delta_r S^{\circ}_1 - \frac{4}{3}\Delta_{fus} S^{\circ}(Al) = \Delta_r S^{\circ}_1 - \frac{4}{3}\frac{\Delta_{fus}H^{\circ}(Al)}{T_{fus}} = -\ 215\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Donc : $\Delta_r G°_2(en\ J.mol^{-1}) = -\ 1,13 \times 10^{6} +\ 215 \times T$

1.2. Calculer la valeur de K° à 500 K.
On sait que à T= 500 K, l'enthalpie libre de réaction s'exprime

$$\Delta_r G°_1(T) = -\ 1,12 \times 10^{6} +\ 200 \times T\ en\ J.mol^{-1}$$

Donc

$$\Delta_r G°_1(500\ K) = -\ 1,12 \times 10^{6} +\ 2 * 10^{2} \times 5 * 10^{2}$$

$$\Delta_r G°_1(500\ K) = -1.02 * 10^6\ J.mol^{-1}$$

K°(T) et $\Delta_r G^\circ(T)$ sont reliés par la relation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K°(T)$$

Donc :

$$K°(500\ K) = \exp\ (-\frac{\Delta_r G°_1(500\ K)}{RT})$$

$$K°(500\ K) = \exp\ (-\frac{-1{,}12 \times 10^6 + 200 \times 500}{8.31 * 500})$$

$$K°(500\ K) = exp(245.5)$$

Données :

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

Entropies molaires standards, $S_m°$, 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 $\Delta_r G°$

Soit les 3 réactions suivantes :

(1) $Cu^{2+} + 4\ CN^- = [Cu(CN)_4]^{2-}$ $\Delta_r G_1°(298\ K) = -155{,}7$ kJ.mol^{-1}

(2) $Fe^{3+} + 6\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-}$ $\Delta_r G_2°(298\ K) = -176{,}8$ kJ.mol^{-1}

(3) $2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Cu^{2+} = 2\ Fe^{3+} + 3\ [Cu(CN)_4]^{2-}$ $\Delta_r G_3°$

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

On remarque que : (3) = 3x(1) – 2x(2) donc :

$$\Delta_r G_3^\circ = 3\,\Delta_r G_1^\circ - 2\Delta_r G_2^\circ$$

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

On en déduit :

$$-RT\ ln\ K°_3(T) = -3\ RT\ ln\ K°_1(T) + 2\ RT\ ln\ K°_2(T)$$

$$-\ ln\ K°_3(T) = -3\ ln\ K°_1(T) + 2\ ln\ K°_2(T)$$

$$ln\ K°_3(T) = 3\ ln\ K°_1(T) - 2\ ln\ K°_2(T)$$

$$ln\ K°_3(T) = ln\ (K°_1(T)^3) - ln\ (K°_2(T)^2)$$

$$ln\ (K°_3(T)) = ln(\frac{K°_1(T)^3}{K°_2(T)^2})$$

soit :

$$K°_3(T) = \frac{K°_1^3}{K°_2^2} = 8,03 \times 10^{19}$$

3. A partir de valeurs de μ°

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

	CO (g)	H_2O (g)	CO_2 (g)	H_2 (g)
s° (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)	197,7	188,9	213,6	130,4
μ° (en $kJ.mol^{-1}$)	-137,1	-277,8	-394,4	0

3.1. Calculer $\Delta_rG°$, $\Delta_rS°$ et $\Delta_rH°$ à 298 K pour la réaction CO (g) + H_2O (g) = CO_2 (g) + H_2 (g)

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu^\circ_{CO_2(g)} + \mu^\circ_{H_2(g)} - \mu^\circ_{H_2O(g)} - \mu^\circ_{CO(g)} = 20,5\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i s_i^\circ = s^\circ_{CO_{2(g)}} + s^\circ_{H_{2(g)}} - s^\circ_{HO_{2(g)}} - s^\circ_{CO_{(g)}} = -42,6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\,\Delta_r S^\circ_1 = 7.8\ kJ.mol^{-1}$$

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

A T = 800 K,

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 41,3\ kJ.mol^{-1}$$

Donc :

$$K°(T) = exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = 2,00 \times 10^{-3}$$

<u>Exercice 2 : Composés du tungstène (*)</u>

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

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + CaWO_{4\,(s)} = CaCO_{3(s)} + WO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

1. Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 200 °C.

$$K°(T) = exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = exp\left(-\frac{-1{,}41\times10^3}{8{,}31\times473}\right) = 1,43$$

2. Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, grandeurs supposées indépendantes de la température.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ$$

A partir des données fournies, on peut tracer $\Delta_r G^\circ(T) = f(T)$. On doit obtenir une droite de pente $-\Delta_r S^\circ$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r H^\circ$.

On trouve donc :

- $\Delta_r H^\circ = 10,9\ kJ.mol^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = 26\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

<u>Données thermodynamiques :</u>

T (en °C)	*175*	*200*	*250*
$\Delta_r G°$ ($kJ.mol^{-1}$)	*- 0,71*	*-1,41*	*-2,67*

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

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

$$4\ CuO\ (s) = 2\ Cu_2O(s) + O_2(g)$$

On donne, à 298 K :

	CuO(s)	$Cu_2O(s)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	-157,3	-168,6	?
S^o_m (J.K^{-1}.mol^{-1})	42.6	93.1	205.0

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Dans un réacteur de volume V = 1,05 L, maintenu à haute température (T=1275 K), on place : 0,100 mol de $CuO_{(s)}$; 0,010 mol de $Cu_2O_{(s)}$; n mol de $O_{2(g)}$.

1. Calculer la constante d'équilibre à 298 K, puis à 1275 K.

$\Delta_f H^\circ_{O_2}$ = 0 à 298 K car il est dans son état standard de référence

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = 2 * (-168.6) + 1 * 0 - 4 * (-157.3) = 292,0\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,i} = 2 * 93.1 + 1 * 205.0 - 4 * 42.6 = 221\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On en déduit, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

donc :

$$\Delta_r G^\circ(298\ K) = 226\ kJ.mol^{-1} \Rightarrow K°(298\ K) = \exp(-\frac{\Delta_r G^\circ(298\ K)}{RT}) = 2,13 \times 10^{-40}$$

$$\Delta_r G^\circ(1275\ K) = 10,2\ kJ.mol^{-1} \Rightarrow K°(1275\ K) = \exp\ (-\frac{\Delta_r G^\circ(1275\ K)}{RT}) = 3,81 * 10^{-1}$$

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.

Exprimons le quotient réactionnel dans cet exemple :

$$Q_r = \frac{a_{O_2} a^2_{Cu_2O}}{a^4_{CuO}} = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} = \frac{n\,RT}{Vp^\circ}$$ où n est la quantité de matière de O_2

Donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ ln\ Q_r = \Delta_r G^\circ + RT\ ln\ (\frac{nRT}{Vp^\circ})$$

Attention à bien convertir n de mmol en mol, p° de bar en Pa et V de L en m^3.

- <u>Dans le cas 1</u>, $n_{O_2} = 2,00 * 10^{-3}\ mol$

  $$Q_r = \frac{2.00*10^{-3}*8.31*1275}{1.05*10^{-3}*1*10^5} = 2.02 * 10^{-1}$$

  $$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(1275\ K) + RT\ ln\ (Q_r)$$

  $$\Delta_r G = 10,2 * 10^3 + 8,31 * 1275 * ln\ (2.02 * 10^{-1}) = -6,7\ kJ.mol^{-1} < 0$$

Condition d'évolution spontanée : $dG = \Delta_r G\, d\xi < 0$ donc le système évolue dans le sens direct ($d\xi > 0$)

- Dans le cas 2, $n_{O_2} = 3.00 * 10^{-3}\, mol$

$Q_r = \frac{3{,}00*10^{-3}*8{,}31*1275}{1.05*10^{-3}*1*10^{5}} = 3,02 * 10^{-1}$

$\Delta_r G = 10,2 * 10^{3} + 8,31 * 1275 * \ln(3,02 * 10^{-1}) = -2,46\ kJ.mol^{-1} < 0$

Condition d'évolution spontanée : $dG = \Delta_r G\, d\xi < 0$ donc le système évolue dans le sens direct ($d\xi > 0$)

3. Déterminer, dans le premier cas, les quantités de matière à l'équilibre.
Commençons par faire un tableau d'avancement (attention aux chiffres significatifs).

	4 CuO(s) =	2 Cu_2O(s) +	O_2
Etat initial	$1,00 * 10^{-1}$	$1,0 * 10^{-2}$	$2,00 * 10^{-3}$
Etat final	$1,00 * 10^{-1} - 4\xi$	$1,0 * 10^{-2} + 2\xi$	$2,00 * 10^{-3} + \xi$

A l'équilibre :

$$Q_{r,éq} = K^{\circ}(T) \Longrightarrow \frac{n_{O_2,éq}RT}{V p^{\circ}} = K^{\circ}(T)$$

$$n_{O_2,éq} = \frac{Vp^{\circ}}{RT}K^{\circ}(1275\ K) = \frac{1{,}05*10^{-3}\ 1{,}00*10^{5}}{8{,}31*1275} * 3,81 * 10^{-1} = 3,78 * 10^{-3} mol = 3,78\, mmol$$

On en déduit que :

$$\xi_{éq} = 1,78\, mmol$$

D'où (attention à bien adapter le bon nombre de chiffres significatifs).

- $n_{CuO,éq} = 0,100 - 4 * 1,78 * 10^{-3} = 92,9\, mmol$
- $n_{Cu_2O,éq} = 0,010 + 2 * 1,78 * 10^{-3} = 14\, mmol$
- $n_{O_2,éq} = 3,78\, mmol$

Exercice 4 : Dissociation du tétraoxyde de diazote (**)

On considère n_1 = 1,00 mol de N_2O_4(g) à une température T_1 = 298 K et une pression P = 2 bar fixées, qui peut se dissocier en dioxyde d'azote selon la réaction d'équation :

$$N_2O_{4(g)} = 2\ NO_{2(g)}$$

1. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis la calculer à 298 K.
L'entropie standard de réaction est de même signe que la somme des coefficients stœchiométriques des constituants gazeux qui est ici de 1. L'entropie standard de réaction sera donc positive.

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum_i \nu_i S^{\circ}_{m,i} = 176\, J.K^{-1}.mol^{-1}$$

2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de deux manières différentes.
Méthode 1 :

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = -RT\ln K^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}$$

$$\Delta_r H^\circ = - RT \ln K^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ$$

A 298 K, on en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = 57,2\ kJ.mol^{-1}$$

Méthode 2 :

A partir des données fournies, on peut tracer $\Delta_r G^\circ(T) = - RT \ln K^\circ(T) = f(T)$. On doit obtenir une droite de pente $-\ \Delta_r S^\circ$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r H^\circ$.

On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = 57,2\ kJ.mol^{-1}$$

3. En déduire l'avancement à l'équilibre dans les conditions de la réaction. Commenter.

Faisons un tableau d'avancement :

	$N_2O_4(g)$	$= 2\,NO_2(g)$	n_{tot}^g
Etat initial	n_1	0	n_1
Etat final	$n_1 - \xi$	2ξ	$n_1 + \xi$

A l'équilibre :

$$Q_{r,éq} = K^\circ(T) \Longrightarrow \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^\circ}\right)} = K^\circ(T)$$

$$K^\circ(T) = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}\frac{p}{p^\circ} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}n_{tot}}\frac{p}{p^\circ} = \frac{(2\xi_{éq})^2}{(n_1-\xi_{éq})(n_1+\xi_{éq})}\frac{p}{p^\circ} = \frac{(42)^2}{n_1^2-\xi_{éq}^{\ 2}}\frac{p}{p^\circ}$$

donc :

$$n_1^{\ 2}K^\circ(T) - \xi_{eq}^{\ 2}K^\circ(T) = \xi_{eq}^{\ 2}4^2\frac{p}{p^\circ}$$

Pour T= 298 K

$$\xi_{éq} = \sqrt{\frac{n_1^2 K^\circ(298K)}{2^2\frac{p}{p^\circ} + K^\circ(298K)}} = \sqrt{\frac{1.00^2 * 0.147}{2^2\frac{2*10^5}{1*10^5} + 0.147}} = 1.34 * 10^{-4}\ mol$$

4. Exprimer puis calculer la variation d'enthalpie libre du système ΔG.

D'après le théorème d'Euler,

$$\Delta G = G_f - G_0 = \sum_i \mu_{i,f}n_{i,f} - \sum_i \mu_{i,0}n_{i,0}$$

$$\Delta G = [(n_1 - \xi_{éq})\left(\mu_{N_2O_4}^\circ + RT\ln\frac{p_{N_2O_4,final}}{p^\circ}\right) + 2\,\xi_{éq}\left(\mu_{NO_2}^\circ + RT\ln\frac{p_{NO_2,final}}{p^\circ}\right)] - [n_1\left(\mu_{N_2O_4}^\circ + RT\ln\frac{p_i}{p^\circ}\right) + 0]$$

$$\Delta G = 2\xi_{éq}\mu_{NO_2}^\circ - \xi_{éq}\mu_{N_2O_4}^\circ + (n_1 - \xi_{éq})RT\ln\left(\frac{p_{N_2O_4,final}}{p^\circ}\right) + 2\,\xi_{éq}RT\ln\left(\frac{p_{NO_2,final}}{p^\circ}\right) - n_1RT\ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

$$\Delta G = \xi_{éq}(2\mu_{NO_2}^\circ - \mu_{N_2O_4}^\circ) + (n_1 - \xi_{éq})RT\ln\left(\frac{x_{N_2O_4,final}\,p_{tot}}{p^\circ}\right) + 2\,\xi_{éq}RT\ln\left(\frac{x_{NO_2,final}\,p_{tot}}{p^\circ}\right) - n_1RT\ln\left(\frac{x_{N_2O_4,initial}\,p_i}{p^\circ}\right)$$

$$\Delta G = \xi_{éq}\Delta_r G^\circ + (n_1 - \xi_{éq})RT\ln\left(\frac{n_1-\xi_{éq}}{n_1+\xi_{éq}}\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right) + 2\,\xi_{éq}RT\ln\left(\frac{2\xi_{éq}}{n_1+\xi_{éq}}\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right) - n_1RT\ln\left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)$$

$$\Delta G = \xi_{éq}\Delta_r G^\circ + \left(n_1 - \xi_{éq}\right)RT\ ln\left(\frac{n_1-\xi_{éq}}{n_1+\xi_{éq}}\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right) + 2\,\xi_{éq}RT\ ln\left(\frac{2\xi_{éq}}{n_1+\xi_{éq}}\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right) - n_1 RT\ ln\left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)$$

$$\Delta G = 0.63 - 1864.8 - 4.9 - 1716 = -20.3\ kJ$$

5. Montrer que l'entropie créée Sc lors de la transformation est très simplement reliée à ΔG. Calculer cette entropie créée et commenter.

G est un potentiel thermodynamique pour une transformation monotherme, monobare.

$$dG = -T\,\delta S_c$$

Donc, en intégrant, la température étant fixée :

$$\Delta G = -TS_c \Rightarrow S_c = -\frac{\Delta G}{T} = 68.3\ J.K^{-1} > 0$$

L'entropie créée est positive, ce qui est cohérent avec le second principe de la thermodynamique.

Données thermodynamiques :

	N_2O_4(g)	NO_2(g)
S^o_m *(J.K^{-1}.mol^{-1}) à 298 K*	*304*	*240*

T (en K)	*280*	*290*	*298*	*310*	*330*
$K°(T)$	*0,033*	*0,077*	*0,147*	*0,358*	*1,38*

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 :

a. 2 $CaC_{2\,(s)}$ + 3 $O_{2\,(g)}$ = 2 $CaO_{(s)}$ + 4 $CO_{(g)}$

$$X: \left\{P; T; x^s_{CaC_2}; x^g_{O_2}; x^s_{CaO}; x^g_{CO}\right\} \text{ donc X=6}$$

$$Y: \left\{Q_{r,eq} = K^\circ;\ x^s_{CaC_2} = 1\ ;\ x^s_{CaO} = 1\ ;\ \sum_i x^g_i = 1\right\} \text{ donc Y=4}$$

Donc **v** =X-Y= 6-4 = **2**

Il faut donc fixer 2 variables intensives pour caractériser complètement un état d'équilibre de ce système physico-chimique.

b. $CaCO_{3\,(s)}$ = $CaO_{(s)}$ + $CO_{2\,(g)}$

$$X: \left\{P; T; x^s_{CaCO_3}; x^g_{CO_2}; x^s_{CaO}\right\}. \text{ Donc X= 5}$$

$$Y: \left\{Q_r = K^\circ;\ x^s_{CaCO_3} = 1\ ;\ x^s_{CaO} = 1\ ;\ \sum_i x^g_i = 1\right\}.\ Donc\ Y = 4$$

Donc **v** =X - Y = 5 - 4 = **1**

Il ne faut donc fixer qu'une variable intensive pour caractériser complètement un état d'équilibre de ce système physico-chimique

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 ?

L'expérimentateur ne peut fixer qu'un seul paramètre intensif donc il ne peut pas fixer T et P.

Le volume est un paramètre extensif : il peut donc fixer T et V s'il le souhaite.

2. On considère l'équilibre : $CH_{4\,(g)} + O_{2\,(g)} = CO_{2\,(g)} + 2\,H_{2\,(g)}$. Déterminer le nombre de degré de liberté si :

a. Les constituants sont en proportions quelconques ;

$X : \left\{P; T; x^g_{CH_4}; x^g_{O_2}; x^g_{CO_2}; x^g_{H_2}\right\}$ donc X =6

$Y : \left\{Q_r = K^\circ;\ \sum_i x^g_i = 1\right\}$. Donc Y =2

Donc **v** = X - Y = 6 - 2 = **4**

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

Le fait qu'on parte des réactifs seuls en proportions quelconque implique qu'il n'y a pas de produits dans le milieu à l'état initial.

Faisons un tableau d'avancement pour bien comprendre :

	$CH_4(g)$ +	$O_2(g)$ =	$CO_2(g)$ +	$2\,H_2(g)$	$n_{tot,gaz}$
Etat initial	n_1	n_2	0	0	$n_1 + n_2$
Etat final	$n_1 - \xi$	$n_2 - \xi$	ξ	2ξ	$n_1 + n_2 + \xi$

Cela signifie qu'à l'état final $n_{H_2(g)} = 2\xi$ et $n_{CO_2(g)} = \xi$ donc

$$n_{H_2(g)} = 2\,n_{CO_2(g)}$$

Soit :

$$\frac{n_{H_2(g)}}{n_{tot(g)}} = \frac{2\,n_{CO_2(g)}}{n_{tot(g)}}$$

Donc :

$$x^g_{H_2} = 2\,x^g_{CO_2}$$

On peut donc compter une relation supplémentaire pour le Y' (par rapport à Y)

$Y' : \left\{Q_r = K^\circ;\ \sum_i x^g_i = 1,\ x^g_{H_2} = 2\,x^g_{CO_2}\right\}$. Donc Y' = 3

Le X n'a pas changé.

Donc v' = X - Y' = 6 -3 = 3

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

Le tableau d'avancement devient :

Faisons un tableau d'avancement pour bien comprendre :

	$CH_4(g)$ +	$O_2(g)$ =	$CO_2(g)$ +	$2\,H_2(g)$	$n_{tot,gaz}$
Etat initial	n	n	0	0	2n
Etat final	$n - \xi$	$n - \xi$	ξ	2ξ	$2n + \xi$

On peut faire le même raisonnement que précédemment pour montrer : $x^g_{H_2} = 2\,x^g_{CO_2}$

De plus, on a :

$$n_{CH_4(g)} = n_{O_2(g)}$$

Soit :

$$\frac{n_{CH_4(g)}}{n_{tot(g)}} = \frac{n_{O_2(g)}}{n_{tot(g)}}$$

Donc :

$$x^g_{CH_4} = x^g_{O_2}$$

On peut donc compter une relation supplémentaire pour le Y'' (par rapport à Y')

$Y'': \left\{Q_r = K^\circ;\ \sum_i x^g_i = 1,\ x^g_{H_2} = 2\,x^g_{CO_2},\ x^g_{CH_4} = x^g_{O_2}\right\}$. Donc Y'' = 4

Le X n'a pas changé.

Donc <u>v'' = X - Y'' = 6 -4 = 2</u>

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

$$CaSO_{4\,(s)} + SiO_{2\,(s)} = CaSiO_{3\,(s)} + SO_{3\,(g)}$$
$$2\,SO_{3\,(g)} = 2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$

Que devient ce nombre si l'on effectue la décomposition en partant uniquement de $CaSO_4$ et SiO_2 ?

$X: \left\{P; T; x^s_{CaSO_4}; x^s_{SiO_2}; x^s_{CaSiO_3}; x^g_{SO_3}; x^g_{SO_2}; x^g_{O_2}\right\}$ Donc X=8

$Y: \left\{Q_{r,1} = K^\circ_1; Q_{r,2} = K^\circ_2;\ x^s_{CaSO_4} = 1;\ x^s_{SiO_2} = 1;\ x^s_{CaSiO_3} = 1;\ \sum_i x^g_i = 1\right\}$ Donc Y=6

Donc v = X - Y = 8 - 6 = 2

Si on part de $CaSO_{4\,(s)}$ et $SiO_{2\,(s)}$ seuls, alors, avec le même raisonnement que précédemment, on fait un tableau d'avancement :

	$CaSO_4$ (s) +	SiO_2(s) =	$CaSiO_3$(s) +	SO_3 (g)
Etat initial	n_2	n_1	0	0
Etat final	$n_2 - \xi_1$	$n_1 - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$

	$2\,SO_3$ (g) =	$2\,SO_2$ (g) +	O_2 (g)
Etat initial	0	0	0
Etat final	$\xi_1 - 2\xi_2$	$2\,\xi_2$	ξ_2

On peut montrer que $x^g_{SO_2} = 2\,x^g_{O_2}$, soit une relation supplémentaire pour le Y, donc **v' = 1**.

<u>Exercice 6 : Déplacement de l'équilibre (**)</u>

Comment évolue l'équilibre $4\,HCl_{(g)} + O_{2\,(g)} = 2\,H_2O_{(g)} + 2\,Cl_{2\,(g)}$ pour lequel $\Delta_r H° < 0$:

1. Si la pression est augmentée à température constante ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(P_1) = K°(T)$.

② L'expérimentateur augmente la pression du système jusqu'à une pression P_2, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.

③ Il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{p_{H_2O}}{p^\circ}\right)^2\left(\frac{p_{Cl_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{HCl}}{p^\circ}\right)^4\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)} = \frac{x_{H_2O}^2 x_{Cl_2}^2}{x_{HCl}^4 x_{O_2}} \times \frac{p^\circ}{p}$$

La pression est au dénominateur dans l'expression de Q_r

Si $P_2 > P_1$ alors $Q_r(P_2) < Q_r(P_1)$

④ Ainsi, $Q_r(P_2) < K°(T)$

$$\Delta_r G = RT\, ln(\frac{Q_r}{K°}) < 0$$

⑤ **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G\, d\xi < 0$

donc $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct.

2. Si la température est augmentée à pression constante ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r = K°(T_1)$

② L'expérimentateur augmente la température du système jusqu'à une température $T_2 > T_1$. La pression et la composition du système n'ont pas changé.
Ainsi, cela entraîne une **modification de la constante thermodynamique d'équilibre**. Le quotient réactionnel n'est pas modifié.

③ La réaction est exothermique ($\Delta_r H° < 0$).
D'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d\, lnK°(T)}{dT} < 0$: la fonction $ln\, K°(T)$ est décroissante
donc si $T_1 < T_2$ alors $K°(T_1) > K°(T_2)$

④ Ainsi , $Q_r > K°(T_2)$

$$\Delta_r G = RT\, ln\frac{Q_r}{K°} > 0$$

⑤ **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G\, d\xi < 0$

donc $d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect.

3. En présence de déshydratant ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(composition) = K°(T)$.

② L'expérimentateur change la composition du système, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.

③ Il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{x_{H_2O}^2 x_{Cl_2}^2}{x_{HCl}^4 x_{O_2}} \times \frac{p^\circ}{p}$$

x_{H_2O} est au numérateur de l'expression de Q_r. En présence de déshydratant, $x_{H_2O'_2} < x_{H_2O'_1}$ alors $Q_r\left(x_{H_2O'_2}\right) < Q_r(x_{H_2O'_1})$

④ Ainsi, $Q_r(x_{H_2O'_2}) < K°(T)$

$$\Delta_r G = RT\, ln\frac{Q_r}{K°} < 0$$

⑤ **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G d\xi < 0$

donc $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct.

4. Si on ajoute du dioxygène ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(composition) = K°(T)$.

② L'expérimentateur change la composition du système, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.

③ Il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{x^2_{H_2O}x^2_{Cl_2}}{x^4_{HCl}x_{O_2}} \times \frac{p°}{p}$$

x_{O_2} est au dénominateur de l'expression de Q_r . Si on ajoute du dioxygène, $x_{O_2{}'_2} > x_{O_2{}'_1}$ alors $Q_r\left(x_{O_2{}'_2}\right) < Q_r(x_{O_2{}'_1})$

④ Ainsi, $Q_r(x_{O_2{}'_2}) < K°(T)$

$$\Delta_r G = RT\, ln\frac{Q_r}{K°} < 0$$

⑤ **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G d\xi < 0$

donc $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct.

5. Si un gaz inactif (argon, par exemple) est ajouté :

a. à température et volume constants ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(composition) = K°(T)$.

② L'expérimentateur change la composition du système, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.

③ Il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{x^2_{H_2O}x^2_{Cl_2}}{x^4_{HCl}x_{O_2}} \times \frac{p°}{p} = \frac{n^2_{H_2O}n^2_{Cl_2}}{n^4_{HCl}n_{O_2}} n_{tot} \times \frac{p°}{\frac{n_{tot}RT}{V}} = \frac{n^2_{H_2O}n^2_{Cl_2}}{n^4_{HCl}n_{O_2}} \frac{Vp°}{RT}$$

Si on garde T et V constant, Q_r ne dépend pas de la quantité totale de gaz. L'équilibre n'est pas modifié par l'ajout d'un gaz inerte.

b. à température et pression constantes ?

① Le système est initialement à l'équilibre donc $Q_r(composition) = K°(T)$.

② L'expérimentateur change la composition du système, ce qui modifie le quotient réactionnel. La température est constante donc K° n'a pas changé.

③ Il est possible d'écrire l'expression du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{x^2_{H_2O}x^2_{Cl_2}}{x^4_{HCl}x_{O_2}} \times \frac{p^\circ}{p} = \frac{n^2_{H_2O}n^2_{Cl_2}}{n^4_{HCl}n_{O_2}} n_{tot} \times \frac{p^\circ}{p}$$

□ Si on ajoute un gaz inerte, $n_{tot,2} > n_{tot,1}$ alors $Q_r\left(n_{tot,2}\right) > Q_r(n_{tot,1})$

④ Ainsi, $Q_r\left(n_{tot,2}\right) > K°(T)$

$$\Delta_r G = RT\, ln(\frac{Q_r}{K°}) > 0$$

⑤ **Condition d'évolution spontanée d'un système chimique :** $\Delta_r G\, d\xi < 0$

donc $d\xi < 0$: le système évolue dans le sens indirect.

<u>Exercice 7 : Minimisation de réactions secondaires (**)</u>

La voie industrielle de synthèse du chlorure de vinyle CH_2CHCl, monomère du polymère PVC (poly-chlorure de vinyle), est la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane en phase gazeuse :

(1) : $ClCH_2CH_2Cl = CH_2CHCl + HCl$

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

(2) : $ClCH_2CH_2Cl = CH_2CH_2 + Cl_2$

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°	$1{,}6 \times 10^{-3}$	$6{,}2 \times 10^{2}$	$4{,}5 \times 10^{4}$
K_2°	$3{,}3 \times 10^{-19}$	$2{,}8 \times 10^{-5}$	1,2

1. Vaut-il mieux, si on ne prend en compte que la réaction souhaitée, travailler à une température basse ou élevée ?

On remarque que la constante thermodynamique pour la réaction 1 augmente avec la température. Il vaut donc mieux travailler à T élevée.

2. Que vaut, aux différentes températures, le *ratio* entre la quantité de CH_2CHCl produite et celle d'éthène à l'équilibre, en partant de 1,2-dichloroéthane comme seul réactif ?

A l'équilibre,

$$Q_{r,éq,1} = K_1^\circ(T) \Longrightarrow \frac{p_{HCl}\,p_{VC}}{p_{dichlo}\,p^\circ} = K_1^\circ(T) \Longrightarrow p_{dichlo} = \frac{p_{HCl}\,p_{VC}}{K_1^\circ(T)\,p^\circ}$$

$$Q_{r,éq,2} = K_2^\circ(T) \Longrightarrow \frac{p_{Cl_2}\,p_{éthène}}{p_{dichlo}\,p^\circ} = K_2^\circ(T) \Longrightarrow p_{dichlo} = \frac{p_{Cl_2}\,p_{éthène}}{K_2^\circ(T)\,p^\circ}$$

A partir des deux expression de p_{dichlo} on en déduit : $\frac{p_{HCl}\,p_{VC}}{K_1^\circ(T)\,p^\circ} = \frac{p_{Cl_2}\,p_{éthène}}{K_2^\circ(T)\,p^\circ}$ soit $\frac{p_{HCl}\,p_{VC}}{K_1^\circ(T)} = \frac{p_{Cl_2}\,p_{éthène}}{K_2^\circ(T)}$

Si on part de dichlorométhane seul, $p_{Cl_2} = p_{éthène}$ et $p_{HCl} = p_{VC}$

Soit

$$\frac{p_{VC}^{\ 2}}{K_1^{\circ}(T)} = \frac{p_{éthène}^{\ 2}}{K_2^{\circ}(T)} \Longrightarrow \frac{p_{VC}^2}{p_{éthène}^2} = \frac{K_1^{\circ}(T)}{K_2^{\circ}(T)}$$

$$\boxed{\frac{p_{VC}}{p_{éthène}} = \sqrt{\frac{K_1^{\circ}(T)}{K_2^{\circ}(T)}}}$$

3. Pourquoi la réaction de pyrolyse est-elle réalisée entre 500 et 600°C dans l'industrie ?

A 100°C, la réaction (1) n'est pas assez déplacée car $K_1^{\circ}(100\,°C)$ trop faible. Si on augmente la température, on favorise la réaction (1) mais aussi la réaction parasite (2).

T (°C)	100	550	1100
$K_1^{\circ}(T)$	$1,6 * 10^{-3}$	$6,2 * 10^{2}$	$4,5 * 10^{4}$
$\frac{p_{VC}}{p_{éthène}}\Big\vert_T == \sqrt{\frac{K_1^{\circ}(T)}{K_2^{\circ}(T)}}$	$7,0 * 10^{7}$	$4,7 * 10^{3}$	$1.9 * 10^{2}$

A 1100 °C, il y a trop de compétitions entre la réaction 1 et la réaction 2 étant donné que $\frac{p_{VC}}{p_{éthène}}$ est plus faible. Le meilleur compromis est de travailler à 550 °C.

<u>Exercice 8 : Courbe d'évolution de la pression en fonction de la température (***)</u>

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

$$2\ NaHCO_3(s)\ =\ Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Les solides $NaHCO_{3(s)}$ et $Na_2CO_{3(s)}$ ne sont pas miscibles.

1. Calculer la variance de cet équilibre.

$$X = \left\{P; T; x^s_{NaHCO_3}; x^s_{Na_2CO_3}; x^g_{CO_2}; x^g_{H_2O}\right\} = 6$$

$$Y = \left\{Q_r = K^{\circ}(T);\ x^s_{NaHCO_3} = 1\,;\ x^s_{Na_2CO_3} = 1\,;\ \sum_i x^g_i = 1\right\} = 4$$

Donc **v = 2**

2. Calculer le nombre de degrés de liberté si on part d'un système contenant initialement uniquement le réactif.

Si on part du réactif seul, alors :

$$x^g_{CO_2} = x^g_{H_2O}$$

Il y a donc une relation supplémentaire : **v' = 1**. Autrement dit, si l'expérimentateur fixe la température, la pression du système est fixée.

3. La constante de l'équilibre vaut $4{,}9.10^{-7}$ à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.

Avec les données fournies, on peut calculer l'enthalpie standard de réaction grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 135,6\ kJ.mol^{-1}$$

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d\ lnK°(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$$

On sépare les variables puis on intègre en fonction de la température.

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ lnK°(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H°}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H°}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$lnK°(T_2) - lnK°(T_1) = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow K°(T_2) = K°(T_1) exp\left(\frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) = 1,67 \times 10^{-3}$$

4. Dans une enceinte de volume constant V = 30,0 L, initialement vide, on introduit n = 5,00.10^{-2} mol de $NaHCO_{3(s)}$. L'enceinte est maintenue à une température de 298 K.

a) Calculer, à l'état final, les pressions partielles du dioxyde de carbone et de l'eau.

Faisons un tableau d'avancement :

	2 $NaHCO_3(s)$ =	$Na_2CO_3(s)$ +	$CO_2(g)$ +	$H_2O(g)$	n_{tot}
Etat initial	**n**	**0**	**0**	**0**	**0**
Etat final	n − 2ξ	ξ	ξ	ξ	2ξ

A l'équilibre :

$$Q_{r,éq} = K^\circ(T) \Rightarrow \frac{1 \times \frac{p_{CO_2}}{p°} \times \frac{p_{H_2O}}{p°}}{1} = K^\circ(T)$$

$$K^\circ(T) = \frac{\xi_{éq}}{2\,\xi_{éq}} \times \frac{\xi_{éq}}{2\,\xi_{éq}} \left(\frac{2\,\xi_{éq} R\ T}{V}\right)^2 \times \frac{1}{p^{\circ 2}}$$

$$K^\circ(T) = \left(\frac{\xi_{éq} R\ T}{V\ p°}\right)^2$$

donc :

$$\xi_{éq} = \frac{Vp^\circ}{RT}\sqrt{K^\circ(T)} = 8,5 \times 10^{-4}\ mol$$

On en déduit :

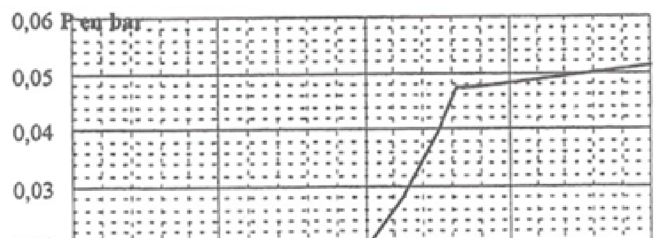
$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = \frac{\xi_{éq} RT}{V} = 68\ Pa = 6,8 \times 10^{-4}\ bar$$

b) Calculer la quantité (en moles) de $NaHCO_{3(s)}$ restant.

D'après le tableau d'avancement :

$$n_{NaHCO_3, éq} = n_{NaHCO_3, 0} - 2\,\xi_{éq} = 4,83 \times 10^{-2}\ mol$$

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.

• <u>Première partie de la courbe</u> : T < 340 K

L'équilibre est atteint donc :

$$p_{tot} = p_{CO_2} + p_{H_2O} = 2p^{\circ}\sqrt{K^{\circ}(T)}$$

avec :

$$K°(T) = \ K°(298\ K)\ exp\ (\frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{T_2}\right))$$

Quand la température T augmente, la constante thermodynamique d'équilibre augmente donc la pression du système augmente.

• <u>Deuxième partie de la courbe</u> : T > 340 K

L'équilibre n'est pas atteint : il y a rupture d'équilibre □ $\xi_f = \xi_{max} = 2,50 \times 10^{-2}\ mol$

La pression totale vaut :

$$p_{tot} = \frac{n^g_{tot}RT}{V} = \frac{2\xi_{max}RT}{V}$$

La pression totale du système évolue linéairement avec la température.

<u>*Données :*</u>

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

	$NaHCO_{3(s)}$	$Na_2CO_{3(s)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1}) à 298 K	*- 950,8*	*- 1130,7*	*- 393,5*	*- 241,8*