

TD T2 : Etude thermodynamique des transformations chimiques

Données :

— Masses molaires atomiques :	Elément	H	C	O	S	Cl	Fe	Cu
	M (g · mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	32,1	35,5	55,8	64,0

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

Application directe du cours

Exercice 1: Équilibrer des réactions chimiques

■□□□

Équilibrer les réactions chimiques suivantes :

- $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{Al}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Exercice 2: Tableau d'avancement et états initiaux

■□□□

Pour chacune des réactions de l'exercice précédent, écrire le tableau d'avancement et proposer des conditions pour un état initial équimolaire en réactifs d'une part et un état initial stœchiométrique d'autre part.

Exercice 3: Écriture de réaction et de quotients de réactions

■□□□

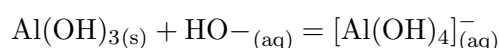
Vérifier que les équations de réaction chimique suivantes sont équilibrées, si besoin les corriger, et donner les quotients de réaction associés d'abord en fonction des activités, puis en fonction des concentrations ou pressions partielles adéquates.

- $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$
- $\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

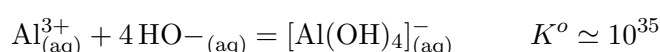
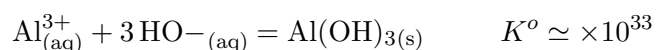
Exercice 4: Étude d'hydroxydes d'aluminium

■□□□

Déterminer la constante de la réaction :

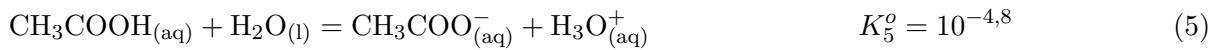


On donne :



Exercice 5: Combinaisons de réactions

On note H_4Y un tétraacide et on donne les équilibre suivants :



Déterminer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

- 1) $\text{Th}_{(\text{aq})}^{4+} + \text{H}_4\text{Y}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{YTh}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
- 2) $\text{Th}_{(\text{aq})}^{4+} + 3\text{H}_2\text{Y}_{(\text{aq})}^{2-} = \text{YTh}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_3\text{Y}_{(\text{aq})}^-$
- 3) $4\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_4\text{Y}_{(\text{aq})} = \text{Y}_{(\text{aq})}^{4-} + 4\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$
- 4) $\text{Th}_{(\text{aq})}^{4+} + \text{H}_2\text{Y}_{(\text{aq})}^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- = \text{YTh}_{(\text{aq})} + 2\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

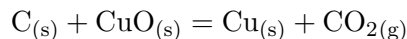
Réponses : $K_a^o = 10^2$; $K_b^o = 10^{12,1}$; $K_c^o = 10^{-2}$; $K_d^o = 10^{16,3}$

Exercice 6: Précipitation du dihydroxyde de calcium

Déterminer la composition de l'état final de la précipitation du dihydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenue par mélange de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$) à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 6 mL d'une solution aqueuse d'ions hydroxydes de sodium (HO^-, Na^+) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique que la constante de réaction vaut environ $K = 10^6$ à 25°C.

Exercice 7: Réduction de l'oxyde de cuivre par le carbone

On donne l'équation non équilibrée de la réaction chimique :



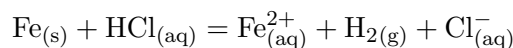
Cette réaction est considérée comme totale.

- 1) Equilibrer cette réaction avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour le carbone.
- 2) On fait réagir 3,0 g de carbone et 34,0 g d'oxyde de cuivre.
 - a) Déterminer les quantités de matière des espèces présentes à l'état initial.
 - b) Déterminer la composition de l'état final.
 - c) Déterminer le volume de CO_2 produit sous 1 bar à 300°C.

Réponses : $\xi_{\text{max}} = 0,212 \text{ mol}$; $V_{\text{CO}_2} = 10,1 \text{ L}$

Exercice 8: Réaction du fer avec l'acide chlorhydrique

On plonge 3,20 g de paille de fer dans 100 mL d'acide chlorhydrique HCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tout est dans un ballon fermé de 500 mL et sous 1 bar d'air au début de la réaction. On donne le bilan suivant, non équilibré :



Cette réaction est supposée quantitative et se déroule à 25°C maintenus constants.

- 1) Équilibrer l'équation de la réaction en utilisant le coefficient stœchiométrique de 1 pour le fer solide.
- 2) Déterminer l'état final en précisant :
 - a) La masse de fer restant, s'il y en a.
 - b) La concentration de l'acide chlorhydrique restant, s'il y en a.
 - c) La pression finale dans le ballon.

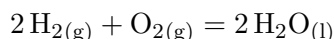
Réponses : $\xi_{\text{max}} = 0,050 \text{ mol}$; $P_f = 4,10 \text{ bar}$

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 9: Synthèse de l'eau



Un réacteur de volume constant égal à 1,00 L et isotherme à 20,0°C contient un mélange équimolaire d'air (79% de N₂ et 21% de O₂) et de dihydrogène sous une pression totale de 1,00 bar. Il se produit la réaction :



On mesure à l'état final une pression de 0,685 bar.

- 1) Déterminer la composition du mélange gazeux à l'état initial.
- 2) Déterminer la composition du système à l'état final.
- 3) Justifier alors que la réaction est quantitative.

Réponses : $\xi_f = 4,33 \text{ mmol}$

Exercice 10: Obtention de l'ammoniac



On étudie le procédé Haber qui fait réagir du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux pour former de l'ammoniac gazeux (NH₃). On indique que la constante de réaction vaut $K = 4,3 \cdot 10^{-3}$. La réaction est exothermique mais se déroule à température constante.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction.
- 2) Dresser le tableau d'avancement.
- 3) On introduit au début 0,25 moles de dihydrogène et 0,10 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar. Déterminer la composition de l'état d'équilibre.

Réponses : $\xi_f = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Exercice 11: Obtention de l'ammoniac (bis)



On étudie le procédé Haber qui fait réagir du diazote et du dihydrogène pour former de l'ammoniac (NH₃). On part d'un mélange de 1 mole de N₂ et 1 mole de H₂. Initialement, la pression est de 35 bar. A l'équilibre on obtient 0,16 mole de NH₃, la pression totale est de 25 bar.

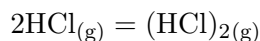
- 1) Écrire l'équation de la réaction.
- 2) Calculer les pressions partielles initiales et à l'équilibre.
- 3) En déduire la valeur de la constante de réaction.

Réponse : $K^o = 4,0 \times 10^{-4}$

Exercice 12: Dimérisation en phase gaz



On étudie l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène en phase gaz dont l'équation est donnée ci-dessous :



- 1) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction en considérant initialement que du chlorure d'hydrogène.
- 2) Que peut-on dire sur le quotient réactionnel à l'état initial ? En déduire le sens d'évolution de la réaction.
- 3) Donner une relation entre la constante d'équilibre, les pressions partielles des constituants à l'équilibre ainsi que la pression standard.
- 4) Exprimer la constante thermodynamique de réaction en fonction de l'avancement et des autres grandeurs nécessaires.
- 5) Dans quel sens évolue la réaction si la pression est augmentée à température constante ?

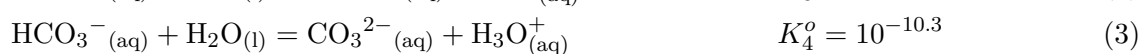
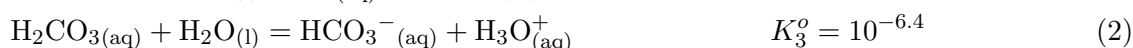
Exercice 13: Etude du béton

- 1) On étudie l'hydroxyde de calcium une des espèces utilisées dans la composition du béton. La réaction de dissolution dans l'eau est :



On introduit de l'hydroxyde de calcium en excès dans 500 mL l'eau. Calculer la quantité dissoute d'hydroxyde de calcium une fois le système à l'équilibre.

- 2) Dans certains cas, la pollution urbaine associée à l'humidité entraîne la carbonatation du béton. Pour cela, le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau pour former les ions dihydrogénocarbonates $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$. Ces ions peuvent ensuite réagir avec le dihydroxyde de calcium solide pour former du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(aq)}$. On donne les réactions suivantes :

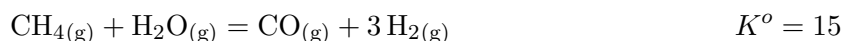


Écrire l'équation de réaction de carbonatation du béton et calculer sa constante de réaction.

Réponse : $x = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_6^o = 10^{14,5}$

Exercice 14: Réformage du méthane

On étudie le réformage humide du méthane, c'est-à-dire l'oxydation ménagée du méthane (CH_4) par de l'eau gazeuse en monoxyde de carbone (CO). On produit également du dihydrogène. La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. L'équation chimique associée à la transformation est la suivante :



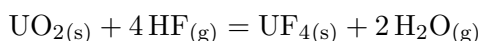
La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. Cette réaction est endothermique.

- 1) Commenter la valeur de la constante thermodynamique de réaction.
- 2) Exprimer le quotient d'équilibre en fonction des pressions partielles à tout instant.
- 3) Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction.
- 4) On introduit 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.
 - a) Déterminer les pressions partielles à l'état initial.
 - b) Prévoir si le système est à l'équilibre thermodynamique, sinon prévoir le sens d'évolution de la réaction.
- 5) On considère un nouvel état initial pour lequel on introduit 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.
 - a) Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - b) Si on ajoute à l'état d'équilibre précédemment calculé 1 mole de monoxyde de carbone sans changer la pression et la température, que va-t-il se passer ? Justifier.
 - c) Doit-on chauffer ou refroidir pour favoriser la réaction ?

Réponses : $Q_{r,i} = 1,5$; $\xi_f = 3,6 \text{ mol}$

Exercice 15: Fluoration du dioxyde d'uranium

On étudie la réaction suivante :



La température est maintenue à 700 K, la pression à 1 bar et la constante de réaction à cette température vaut $K^o = 6,8 \times 10^4$. Les solides ne se mélangent pas. La réaction est exothermique.

- 1) Exprimer l'activité de chacun des constituants en fonction des grandeurs nécessaires.
- 2) On introduit 1,0 mol de chaque constituant. Prédire le sens d'évolution de la réaction. Que remarque-t-on ?
- 3) On introduit 1,0 mol de dioxyde d'uranium et 1,0 mol de fluorure d'hydrogène.
 - a) Déterminer l'état final en approximant la réaction à une réaction quantitative.
 - b) Déterminer l'état final de manière plus précise.
 - c) Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre pour chacune des modifications suivantes :
 - i. On introduit au début davantage de dioxyde d'uranium, à température et pression constante.
 - ii. On introduit davantage de fluorure d'hydrogène, à température et pression constante.
 - iii. On introduit initialement de l'eau, à température et pression constante.
 - iv. On introduit initialement du tétrafluorure d'uranium, à température et pression constante.
 - v. On augmente la température à pression constante.
 - vi. On augmente la pression à température constante.
- 4) On introduit 0,10 mol de dioxyde d'uranium et 1,0 mol de fluorure d'hydrogène. Déterminer l'état final.

Réponses : $\xi_{max} = 0,25 \text{ mol}$; $\xi_f = 0,24 \text{ mol}$; $\xi_{max} = 0,1 \text{ mol}$

Exercice 16: Oxydation du soufre

On étudie l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène sous 1 bar. L'état initial est un mélange stœchiométrique des deux réactifs à l'état gazeux. On utilise V_2O_5 comme catalyseur. On étudie cette réaction en fonction du taux d'avancement τ .

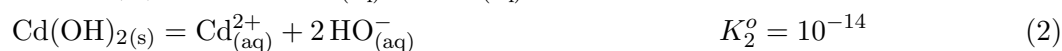
On réalise cette transformation à deux températures différentes de 420°C et 550°C. Les taux d'avancement obtenus à l'équilibre sont respectivement 0,97 et 0,80.

- 1) Écrire l'équation de la réaction en ne conservant que les coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
- 2) Comment influe la température sur l'équilibre de la réaction ?
- 3) Calculer la constante d'équilibre aux deux températures étudiées.

Réponses : $K^o(420) = 7,1 \cdot 10^4$; $K^o(550) = 3,9 \cdot 10^2$

Exercice 17: Dissolution d'un solide

On étudie à 298K $n_o = 0,01 \text{ mol}$ d'hydroxyde de cadmium solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ dans 100 mL d'eau. On ajoute une quantité n_1 d'ammoniac NH_3 , sans variation de volume, de façon à dissoudre 99% de l'hydroxyde de cadmium initialement solide sous forme $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_{(aq)}^{2+}$. On présente les équilibres suivants :

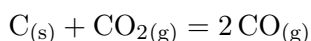


- 1) Calculer la constante de la réaction 1.
- 2) Déterminer la valeur de n_1 .

Réponses : $K_1^o = 10^{-7}$; $n_1 = 1,4 \text{ mol}$

Exercice 18: Equilibre dans un récipient indéformable

A la température de 819 K, on étudie l'équilibre :



$$K^o = 0,0132$$

On enferme 0,10 mole de carbone (graphite) et 1,0 mole de dioxyde de carbone dans un récipient initialement vide de 22,4 L maintenu 819 K.

- 1) Déterminer la composition du système à l'équilibre ainsi que la pression totale.
- 2) On fait maintenant varier le volume du réacteur. Déterminer le volume limite à partir duquel il n'existe plus de solide.

Réponse : $\xi_f = 0,0324 \text{ mol}$; $V_{lim} = 0,226 \text{ m}^3$

Exercice 19: Faut-il évacuer la salle ?

Dans le domaine de l'hygiène du travail, la Valeur Moyenne d'Exposition (VME) est la concentration maximale admissible pour une substance donnée, dans l'air où le travailleur est amené à évoluer. Une goutte de mercure liquide tombe dans une salle de cours. Faut-il évacuer la salle ?

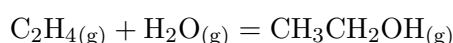
Données :

- La constante d'équilibre de vaporisation du mercure vaut $2,6 \times 10^{-6}$ à 25°C.
- $\text{VME}(\text{Hg}) = 0,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
- $d_{\text{Hg}} = 13,6$
- $M_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse : Oui : $C_{\text{Hg}} 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Exercice 20: Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol est en partie synthétisé par hydratation de l'éthène C_2H_4 en phase gazeuse à la température de 300°C, sous une pression de 70 bars, en présence d'un catalyseur tel que l'acide phosphorique. L'équation de la réaction est :



$$K^o = 4 \cdot 10^{-3}$$

- 1) La réaction est effectuée à partir d'un mélange contenant un mélange équimolaire d'eau et d'éthène pour 4 moles au total. Déterminer la composition à l'équilibre, à 300°C sous 70 bars.
- 2) Définir le rendement de la synthèse de l'éthanol et le calculer pour l'état final trouvé précédemment. Lorsque la température et la pression sont fixées, donner deux possibilités pour optimiser le rendement.
- 3) On ajoute 1 mole d'eau à température et pression constantes au mélange à l'équilibre obtenu à la question précédente. Déterminer le nouvel état d'équilibre obtenu après évolution. Comparer les fractions molaires de l'eau après l'ajout d'eau, puis à l'équilibre. Conclure.
- 4) On considère maintenant le mélange de 1 mole d'éthène et de n moles d'eau. Déterminer le rendement maximal que l'on peut obtenir.

Réponses : $\xi_f = 0,232 \text{ mol}$; $r = 11,6\%$; $\xi'_f = 0,278 \text{ mol}$; $r_{max} = 21,8\%$

Exercice 21: Déplacement d'équilibre

On revient sur la synthèse de l'ammoniac.

- 1) Déterminer l'avancement à l'équilibre, en calculant tous les états intermédiaires quand c'est le cas, pour les chemins suivants :
 - a) EI : 0,25 moles de dihydrogène et 0,1 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar.
 - b) EI : 0,10 moles de dihydrogène et 0,10 mole de diazote. La pression est maintenue constante à 1 bar. Ajout ultérieur de 0,15 moles de dihydrogène.

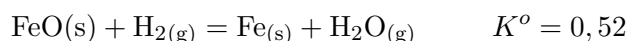
- c) EI : 0,25 moles de dihydrogène et 0,1 mole de diazote, pression à 10 bar. Puis on redescend ultérieurement la pression à 1 bar.
- 2) Commenter les résultats de la question précédente.
- 3) Indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre précédent pour les modifications suivantes :
- On introduit 0,1 moles de diazote en plus à pression et température constantes.
 - On introduit initialement davantage de dihydrogène à pression et température constantes.
 - On introduit initialement de l'ammoniac à pression et température constantes.
 - On introduit initialement de l'air au lieu du diazote pur, de telle sorte à avoir la même quantité de diazote initialement, à pression et température constantes.
 - On augmente la température du système à pression constante.
 - On augmente la pression du système à température constante.
 - On augmente le volume du système à température constante.

Réponses : $x_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol ; $x_f = 3,47 \cdot 10^{-3}$ mol ; $x_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol

Exercice 22: Réduction de l'oxyde de fer (II) par le dihydrogène



On étudie l'équilibre à 1000K :

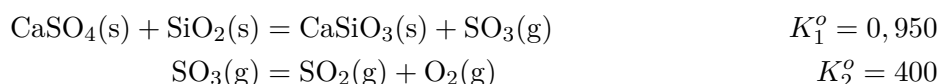


On place n_o mole(s) de FeO dans une enceinte initialement vide maintenue à 1000 K. On introduit progressivement du dihydrogène. Tracer la courbe $n_{\text{Fe},f} = f(n_{o,\text{H}_2})$. Commenter cette courbe.

Exercice 23: Étude du gypse



Le gypse ou sulfate de calcium CaSO_4 est un composé essentiel dans la production du ciment. Pour ce faire, le gypse est chauffé en présence de silice SiO_2 ce qui permet l'obtention du silicate de calcium. Le trioxyde de soufre obtenu se décompose par la suite en dioxygène et dioxyde de soufre. Ces réactions chimiques sont représentées par les deux équations de réaction :



Les réactions se déroulent dans une enceinte fermée indéformable de volume $V = 10,0$ L. La température tout au long de la réaction est fixée à 1400 K. L'enceinte est initialement vide. On introduit initialement 1,0 mol de chaque solide. Déterminer l'état final du système : composition, pressions partielles, quantités de matière.

Réponse : $\xi_1 = 0,853$ mol et $\xi_2 = 0,385$ mol.