

## TD Thermochimie 2 – Deuxième Principe et équilibre chimique

### Equilibre d'un corps pur sous deux phases : exploitation du potentiel chimique

#### Exercice 1 – Vaporisation de l'eau

Dans une enceinte de volume  $V = 50$  L initialement vide, on introduit  $m = 2,7$  g d'eau liquide. L'enceinte est thermostatée à  $25$  °C. La vapeur est considérée comme parfaite et on néglige l'influence de la pression sur le liquide. On donne à  $25$  °C :

$$\mu_{H_2O,l}^0 = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \mu_{H_2O,g}^0 = -228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Et } M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. Rappeler les expressions des potentiels chimiques pour l'eau à l'équilibre entre phases liquide et gazeuse, dans cette enceinte.
2. Déterminer la pression de vapeur saturante  $P_{SAT}$  à l'équilibre à  $25$  °C.
3. Déterminer la constante de réaction  $K^0(T)$  pour la vaporisation de l'eau.
4. Justifier que la réaction spontanée de vaporisation a bien lieu en exploitant les potentiels chimiques. Vérifier cette affirmation en exploitant le quotient de réaction.
5. Déterminer l'état final du système.
6. Quel volume initial de l'enceinte  $V_{min}$  conduirait à une ébullition totale ?

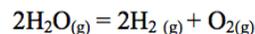
**Réponses :** 2.  $P_{SAT} = 2,6 \cdot 10^{-2}$  bar ; 3.  $K^0 = 2,6 \cdot 10^{-2}$  ; 5.  $n_{liq}(\text{final}) = 9,7 \cdot 10^{-2}$  mol et  $n_{vap}(\text{final}) = 5,3 \cdot 10^{-2}$  mol

### Equilibre chimique, avancement et état final pour des réactions homogènes

#### Exercice 1 – Stabilité thermodynamique de la molécule d'eau : état final avec coefficient de dissociation

##### Sujet de concours CCINP PSI 2012

On considère la réaction de dissociation de l'eau :



10) Déterminer à  $298$  K, l'enthalpie standard de réaction, notée  $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$  et l'entropie standard de réaction, notée  $\Delta_r S^0(298 \text{ K})$ . Commenter les signes de ces grandeurs.

11) En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, déterminer, à  $400$  K, la constante d'équilibre  $K^0(400 \text{ K})$ . Commenter.

12) Cet équilibre est étudié, sous la pression de  $1$  bar et à la température de  $400$  K, en partant de  $H_2O$  pur. Etablir la relation entre  $K^0(400 \text{ K})$  et le coefficient de dissociation de l'eau noté  $\alpha_1$ . Simplifier cette expression. Déterminer la valeur numérique de  $\alpha_1$ .

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

On donne à  $298 \text{ K}$  :  $\Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $S^0(H_{2(g)}) = 130,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $S^0(O_{2(g)}) = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $S^0(H_2O_{(g)}) = 188,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

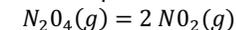
**Réponses :** 11.  $\Delta_r G^0(400K) = 448 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $K^0 = 3,13 \cdot 10^{-59}$  très peu avancée  $\alpha_1 \rightarrow 0$  ; 12.  $\alpha_1 \ll 1$  et  $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-20}$

#### Exercice 3 – Réaction de dissociation du peroxyde d'azote

On donne à  $25$  °C les données thermodynamiques, considérées comme indépendantes de la température.

Espèce	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	9,2	33,2
$S_m^0$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	304,3	240,1

On considère la réaction de dissociation du peroxyde d'azote, ou tétraoxyde de diazote, notamment utilisé dans l'aérospatiale comme ergol (fort oxydant) :



1. Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à  $25$  °C. Commenter.
2. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, déterminer la constante d'équilibre de la réaction à  $100$  °C. Commenter.
3. Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume constant et maintenu à  $T = 100$  °C, on introduit  $N_2O_4(g)$  pour obtenir une pression initiale  $P_i$  de  $2$  bars. Comment évolue le système chimique ? Déterminer les pressions partielles des deux gaz dans le réacteur à l'état final.

**Réponses :** 1.  $\Delta_r H^0 = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^0 = 175,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; 2.  $K^0(373K) = 15$  ; 3. évolution dans le sens direct, avec la calculatrice  $\rightarrow P(NO_2) = 2,89$  bar et  $P(N_2O_4) = 0,54$  bar

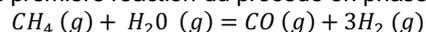
## Exercice 4 – Vaporeformatage du méthane

Le **reformatage du méthane** consiste à **produire de l'hydrogène** à partir de méthane, présent dans le gaz naturel ou le biométhane, le dihydrogène étant de plus en demandé notamment pour les piles à hydrogène, en voie de développement.

On présente ici le procédé de **vaporeformatage** (steam reforming en anglais) : réaction avec la **vapeur d'eau** en présence d'un catalyseur (le nickel).

On opère cette transformation à haute température  $T = 1000 \text{ K}$  sous une pression constante de 25 bars. Ce procédé s'accompagne de deux réactions successives la première produisant du monoxyde de carbone et du dihydrogène, la seconde transformant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et dihydrogène, toujours au contact de l'eau.

On s'intéresse ici à la première réaction du procédé en phase gazeuse :



1. En partant d'un mélange stœchiométrique de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , on réalise la réaction à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression constante  $P = 1 \text{ bar}$ . On constate que 78 % du méthane a été transformé. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction. En déduire l'enthalpie standard de la réaction à  $T = 1000 \text{ K}$ .
2. Sous une pression  $P' = 2 \text{ bar}$ , et toujours à  $1000 \text{ K}$ , on mélange 1 mole de  $\text{CH}_4$ , 1 mole de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mole de  $\text{CO}$ , et 1 mole de  $\text{H}_2$ . Déterminer l'enthalpie de réaction de ce système dans son état initial. Dans quel sens évolue la réaction ? Déterminer l'avancement final de la réaction à l'équilibre.

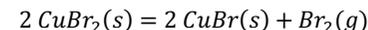
**Réponses :** 1.  $K^0 = 16$  et  $\Delta_r G^0 = -23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; en s'intéressant aux pressions partielles  $P_i = P/4$  donc  $Q_r = 1/4$  et  $\Delta_r G = -34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \rightarrow$  sens direct, avec calculatrice  $\xi_f = 0,51 \text{ mol}$

## Etat final et réaction totale pour les réactions hétérogènes

### Exercice 5 – Déplacement d'équilibre jusqu'à rupture

#### Traité dans le cours

On étudie l'équilibre chimique concernant le bromure de cuivre, utilisé en synthèse organique par exemple :



On place ici un excès de  $\text{CuBr}_2(s)$  dans une enceinte initialement vide maintenue à une température constante  $T$  et on mesure la pression  $P$  dans l'enceinte lors de l'équilibre. On obtient les résultats expérimentaux suivants :

$T$ en K	423	433	463	483	503	523
$10^2 P$ en bar	0,7	1,7	3,6	7,4	14,3	26,3

1. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction de l'équilibre.
2. Dans une enceinte de volume  $V = 1 \text{ L}$  à  $T = 473 \text{ K}$ , on introduit  $n = 0,01 \text{ mol}$  de  $\text{CuBr}_2(s)$ . Déterminer la composition de l'état final à l'équilibre. Vérifier que l'équilibre n'est pas rompu.
3. A partir de cet état, on augmente le volume  $V$  en maintenant la température à  $473 \text{ K}$ . Déterminer le volume qu'il faut donner au réacteur pour rompre l'équilibre.

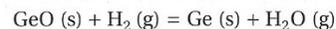
## TD Thermochimie 2 – Deuxième Principe et équilibre chimique – pour aller plus loin

### Exercice 6 – Réactions hétérogènes successives avec rupture

On considère les réactions suivantes :



et



On opère à  $T = 1250 \text{ K}$ . La première réaction (équilibre (1)) a alors pour constante d'équilibre  $K_1^\circ = 1,2$ , la deuxième (équilibre (2))  $K_2^\circ = 0,8$ . À  $T = 1250 \text{ K}$  constante, on introduit 1 mol de  $\text{GeO}_2$  dans un récipient, initialement vide, de volume constant. On introduit alors progressivement  $n$  mole de dihydrogène.

1. Montrer que les deux équilibres ne peuvent exister simultanément dans le réacteur.
2. Montrer que l'équilibre (1) va s'établir en premier. Déterminer le nombre de moles de dihydrogène nécessaire pour consommer tout le  $\text{GeO}_2$ . Préciser alors la composition du mélange à cet instant.

En même temps, que ces déterminations de quantité de matière de dihydrogène

introduit, notée  $n$ , établir les expressions du  $r = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O})}$  en fonction de  $n$  et représenter son graphe en fonction de  $n$  au cours des transformations.

3. Déterminer le nombre de moles de dihydrogène nécessaire pour que l'équilibre (2) puisse apparaître. Déterminer le nombre de moles de dihydrogène nécessaire pour consommer tout le  $\text{GeO}$ .

Etablir aussi les expressions du  $r = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O})}$  en fonction de  $n$  au cours des transformations, et compléter votre représentation graphique en fonction de  $n$ .