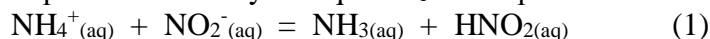
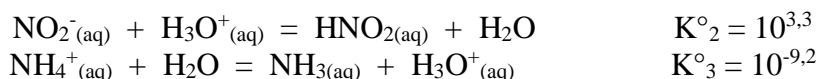


## TD C2 : THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE : APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

**Exercice 1 :** Détermination d'une constante d'équilibre thermodynamique par combinaison de réactions  
Déterminer la constante d'équilibre thermodynamique  $K^{\circ}_1$  de l'équilibre suivant à 25 °C :

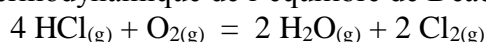


Données à 25 °C :



**Exercice 2 :** Détermination d'une constante d'équilibre thermodynamique

Calculer, à 298 K, la constante thermodynamique de l'équilibre de Deacon, d'équation-bilan :



Données à 298 K :

espèces	HCl <sub>(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	Cl <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^{\circ}$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-92,3	0	-241,8	0
$S^{\circ}_m$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	186,8	205,0	188,7	223,0

**Exercice 3 :** Variation de  $K^{\circ}$  avec T

Pour l'équilibre  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$ , on donne  $K^{\circ}(320 \text{ K}) = 0,674$ . Sur l'intervalle [300 K, 320 K], l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante :  $\Delta_r H^{\circ} = 57,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1) Déterminer  $K^{\circ}(300 \text{ K})$ .

2) En déduire l'entropie standard de cette réaction, entropie supposée constante sur l'intervalle [300 K, 320 K].

**Exercice 4 :** Evolution d'un système

Pour la réaction  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$ , on donne  $\Delta_r G^{\circ} = 46,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $T = 700 \text{ K}$ .

1) Calculer à  $T = 700 \text{ K}$  et sous  $P = 10,0 \text{ bar}$  l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  d'un tel système contenant un mélange stoechiométrique des différents constituants (réagissant et formés).

2) Ce système est-il en équilibre ?

3) Quel est son sens d'évolution ?

4) Calculer la pression pour laquelle ce système serait à l'équilibre à 700 K avec la composition indiquée.

**Exercice 5 :** Conversion du monoxyde de carbone

On étudie la réaction de conversion du monoxyde de carbone :  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ .

Données à 298 K :

	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^{\circ}$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-110,5	-241,8	-393,5	0
$S^{\circ}_m$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	197,6	188,7	213,7	130,6

1) Etablir la relation  $K^{\circ} = K^{\circ}(T)$ . Application numérique à  $T = 1100 \text{ K}$ .

2) Calculer à  $T = 1100 \text{ K}$  la composition du système à l'équilibre obtenu à partir d'un mélange équimolaire de CO et H<sub>2</sub>O.

### Exercice 6 : Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ .

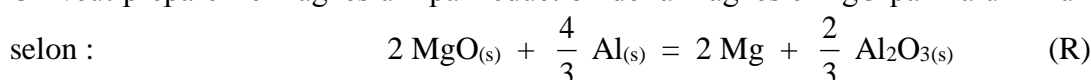
On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

T en K	700	800	900	1000	1200
K°	0,003	0,03	0,77	12,2	760

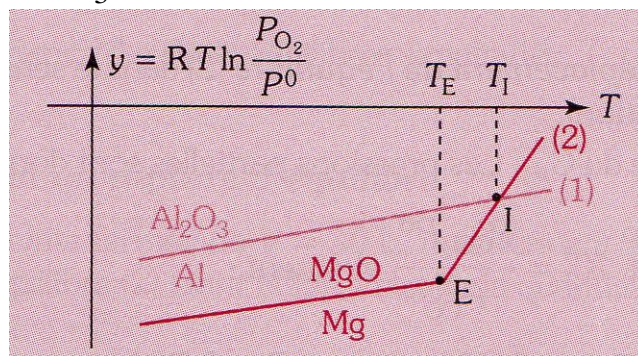
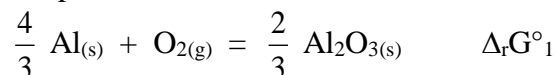
- 1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard.
- 2) On appelle taux de conversion  $\alpha$  du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre  $\alpha$ , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .  
A.N. à T = 1000 K, P = 1,0 bar et P = 10 bar. Conclusion.
- 3) A quelle température faudrait-il opérer pour avoir  $\alpha = 99 \%$  sous P = 1,0 bar (mélange initial équimolaire en  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Conclusion.

### Exercice 7 : Optimisation d'un procédé : méthode graphique d'Ellingham

On veut préparer le magnésium par réduction de la magnésie  $\text{MgO}$  par l'aluminium (métal peu coûteux)



On représente sur la figure ci-contre l'enthalpie libre standard de formation de chaque oxyde (ramenée à une mole de dioxygène) dans l'approximation d'Ellingham, en fonction de la température.



Les seuls changements d'état observés entre 300 et 1500 K sont ceux du magnésium, le point E correspondant à sa température de vaporisation.

- 1) En examinant l'équilibre (1) par exemple, justifier que le domaine d'existence de l'oxyde se situe au-dessus de la droite d'équilibre, celui du métal en-dessous.
- 2) On travaille à  $T < T_E$ . Justifier dans quel sens se produit la réaction (R). Est-elle totale ou équilibrée ?  
En déduire une règle graphique simple dite règle d'Ellingham.
- 3) On travaille désormais à  $T > T_E$ . Interpréter le point d'intersection I.
- 4) Quelle température faut-il choisir pour préparer du magnésium selon (R) ? La réaction est-elle totale ou équilibrée ?
- 5) A la température choisie pour 4), quelle condition doit-on imposer à la pression en magnésium ?  
Comment le réaliser industriellement ?

### Exercice 8 : Calcul de variance et influence de la pression

1) Soit l'équilibre de dissociation du pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  :  $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ .  
Calculer la variance v. Cas particulier du système obtenu à partir de  $\text{PCl}_5$  seul.

2) Soit l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .  
Calculer v. Cas particulier du système obtenu à partir de  $\text{CaCO}_3$  seul.

3) Soit l'équilibre homogène gazeux :  $2 \text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ .  
Calculer v. Cas particulier du système obtenu à partir de HI seul.

4) Déterminer, dans les cas 1), 2) et 3) l'influence d'une augmentation de pression isotherme.

5) Soit l'équilibre homogène :  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ .  
Calculer la variance dans les trois cas : système le plus général, système obtenu à partir de CO et  $\text{H}_2\text{O}$  seulement et système obtenu à partir d'un mélange équimolaire de CO et  $\text{H}_2\text{O}$ .

6) Soit l'équilibre hétérogène :  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .  
Calculer v. Que devient v si le système est réalisé à partir de  $\text{Fe}(\text{s})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

**Exercice 9 : Etude d'un équilibre pour le fer**

Pour l'équilibre :  $4 \text{FeO}_{(s)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Fe}_{(s)}$ , on donne  $\Delta_r G^\circ = -52700 + 62,5 T$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

- 1) La pression est-elle un facteur d'équilibre ? En déduire le nombre de degré de liberté du système à l'équilibre.
- 2) Montrer que l'équilibre n'est réalisé que pour une seule température  $T_e$  que l'on calculera. Que se passe-t-il si  $T \neq T_e$  ?

**Exercice 10 : Influence de la température**

Pour la synthèse de l'ammoniac selon :  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$ ,  $\Delta_r H^\circ = -92,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $K^\circ(500 \text{ K}) = 0,205$ .

- 1) Préciser l'effet d'une élévation de température isobare sur cet équilibre.
- 2) Vérifier le résultat en déterminant  $K^\circ(550 \text{ K})$ ,  $\Delta_r H^\circ$  étant supposée constante sur l'intervalle  $[500 \text{ K}, 550 \text{ K}]$ .

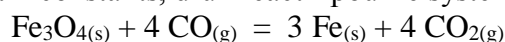
**Exercice 11 : Influence de la pression**

Pour l'équilibre de synthèse du trioxyde de soufre selon :  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$ , le taux de conversion de  $\text{SO}_2$ , lorsque les réactifs sont pris en proportions stoechiométriques, vaut  $\rho = 0,80$  sous une pression totale de 1,0 bar à 550 °C.

- 1) Préciser l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur la synthèse du trioxyde de soufre.
- 2) Vérifier le résultat en déterminant le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  à 550 °C, sous une pression de 4,0 bar.

**Exercice 12 : Influence de l'ajout d'un constituant**

- 1) Traiter l'effet de l'ajout, à T et P constants, d'un réactif pour le système suivant à l'équilibre :



- 2) Traiter de l'effet de l'ajout, à T et V constants, de  $\text{O}_{2(g)}$  (inerte) sur le système suivant à l'équilibre ?

**Exercice 13 : En contradiction avec le principe de modération ?**

On considère la synthèse de l'ammoniac selon  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$  réalisée à température fixée sous  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ . On se trouve dans un état d'équilibre où la fraction molaire en diazote est égale à 0,58. On réalise un ajout élémentaire de diazote pour améliorer l'avancement et l'on constate que le système évolue dans le sens 2, c'est-à-dire le contraire du but recherché.

- 1) Peut-on prévoir la variation du quotient réactionnel au moment de l'ajout élémentaire ?
- 2) Effectuer une différenciation logarithmique de  $Q_r$  et déduire que le sens d'évolution dépend de la valeur de la fraction molaire en diazote à l'état initial d'équilibre. Conclure pour le cas d'étude.

**Exercice 14 : Dismutation de l'oxyde cuivreux**

Soit l'équilibre hétérogène :  $4 \text{CuO}_{(s)} = 2 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$  pour lequel on suppose que l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendantes de la température.

- 1) Calculer la variance de cet équilibre. L'interpréter. Que devient cette variance si initialement le système ne contient que l'espèce  $\text{CuO}_{(s)}$  ?
- 2) Aux deux températures  $T_1$  et  $T_2$  ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre  $P_1$  et  $P_2$  suivantes :

$T_1 = 1223 \text{ K}$	$P_1 = 4660 \text{ Pa}$
$T_2 = 1323 \text{ K}$	$P_2 = 29610 \text{ Pa}$

En déduire les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$ .

- 3) Dans un récipient de volume  $V = 10,0 \text{ L}$  maintenu à la température  $T_3 = 1273 \text{ K}$ , on place 0,100 mol de  $\text{CuO}_{(s)}$ , 0,0100 mol de  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  et n mol de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour :

a)  $n = 0,0100$  mol

b)  $n = 0,0200$  mol.

4) A partir de l'équilibre obtenu à la question 3) a), on augmente la température de 1 K à pression maintenue constante. Quel est l'état final du système ?

5) A partir de l'équilibre obtenu à la question 3) a), on ajoute  $10^{-3}$  mol de  $\text{CuO}_{(s)}$  dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Quel est l'état final du système ?

**Exercice 15 :** Etablissement et rupture d'un équilibre

A 1073 K, l'équilibre de synthèse du carbonate de calcium selon :  $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CaCO}_{3(s)}$  a pour constante  $K^\circ(1073 \text{ K}) = 2,50$ .

A 1073 K, on enferme, dans un récipient de volume constant  $V = 10$  L, une quantité  $n_0 = 0,200$  mol d'oxyde de calcium et on introduit progressivement une quantité  $n$  de dioxyde de carbone. Tracer le graphe  $P(\text{CO}_2) = f(n)$ .