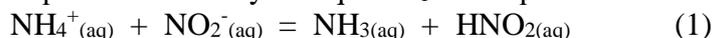
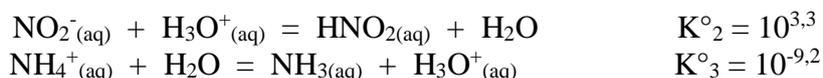


TD C2 : THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE : APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Exercice 1 : Détermination d'une constante d'équilibre thermodynamique par combinaison de réactions
Déterminer la constante d'équilibre thermodynamique K°_1 de l'équilibre suivant à 25 °C :

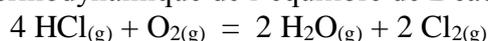


Données à 25 °C :



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 _(g)	O _{2(g)}	H ₂ O _(g)	Cl _{2(g)}
$\Delta_f H^{\circ}$ en kJ.mol ⁻¹	-92,3	0	-241,8	0
S°_m en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	186,8	205,0	188,7	223,0

Exercice 3 : Variation de K° 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 K.

- 1) Calculer à T = 700 K et sous P = 10,0 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 _(g)	H ₂ O _(g)	CO _{2(g)}	H _{2(g)}
$\Delta_f H^{\circ}$ en kJ.mol ⁻¹	-110,5	-241,8	-393,5	0
S°_m en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	197,6	188,7	213,7	130,6

- 1) Etablir la relation $K^{\circ} = K^{\circ}(T)$. Application numérique à T = 1100 K.
- 2) Calculer à T = 1100 K la composition du système à l'équilibre obtenu à partir d'un mélange équimolaire de CO et H₂O.

Exercice 6 : Conversion du méthane

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

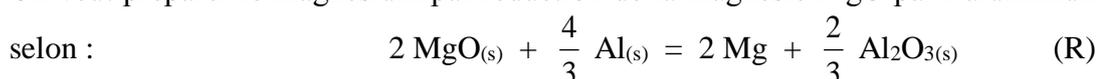
On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

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

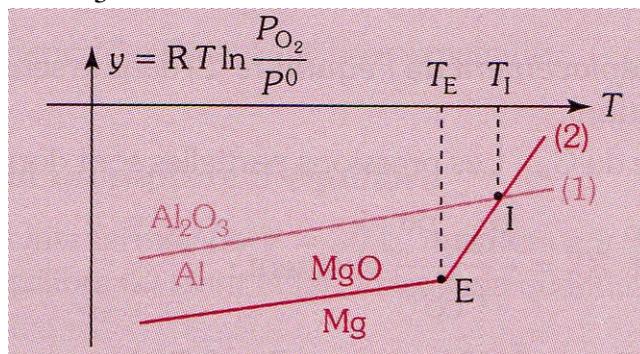
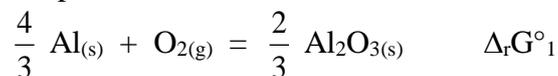
- 1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard.
- 2) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre α , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O .
A.N. à T = 1000 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 CH_4 et H_2O). Conclusion.

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

On veut préparer le magnésium par réduction de la magnésie 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 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 PCl_5 seul.

2) Soit l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium 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 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 H_2O seulement et système obtenu à partir d'un mélange équimolaire de CO et H_2O .

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 $[500 \text{ K}, 550 \text{ K}]$.

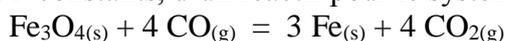
Exercice 11 : Influence de la pression

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 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 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 $P(\text{CO}_2) = f(n)$.