

EXERCICES EVOLUTION-EQUILIBRE

2023-2024

(Les gaz seront supposés parfaits , $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Exercice 1

Soit la réaction entre solides suivante: $2\text{Al} + 3\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$

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

Soit un mélange intime d'aluminium métal et d'oxyde de fer FeO , en présence de traces de Al_2O_3 et de fer métal.

2. Calculer Q .
3. Calculer $\Delta_r G$ de ce système relativement à cette réaction. Conclure.
4. La relation de Guldberg et Waage est-elle vérifiable pour un tel système ? Comment ?

Données :

	Al	Al_2O_3	Fe	FeO
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		-1675		-272
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	28	51	27	58

Exercice 2-1

Synthèse du méthanol

Le méthanol peut être synthétisé de la façon suivante: $\text{CO}_{\text{gaz}} + 2 \text{H}_2_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{\text{gaz}}$

- a) Calculer la valeur de la constante $K^\circ(593\text{K})$. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre pour chaque gaz sachant que l'on réalise cet équilibre dans une enceinte fermée, sous une pression constante de 1 bar, à partir d'un mélange stœchiométrique de CO et H_2 . Quelle est la fraction molaire en méthanol à l'équilibre ?
- b) À quelle pression P_1 (totale) devrait-on réaliser cet équilibre (à T), à partir d'un mélange stœchiométrique de CO et H_2 , pour obtenir une fraction molaire en méthanol de 0,20.
- c) Sous une pression de 1 bar, à quelle température T_1 faudrait-il réaliser la synthèse pour obtenir cette même fraction molaire de 0,20 pour le méthanol.
- d) Quelle fraction molaire de méthanol obtiendrait-on en travaillant un mélange stœchiométrique à T_1 , sous P_1 ?

Données:

	CO	CH_3OH	H_2
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	-110,5	-201	
$S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	197,7	236,0	130,0

Exercice 2-2 (Les gaz seront supposés parfaits , $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Le thiophène

Données à 298K :

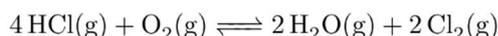
- a) Calculer $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ de vaporisation du thiophène à 298K
- b) Calculer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298K, à 500K
- c) Calculer S° ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{\text{gaz}}$, 298K)

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{\text{gaz}}$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{\text{liq}}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{gaz}$	H_2gaz	$\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	117	80	-127	0	-21
$\Delta_f G^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	123	120	-14	0	-32
$S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		180	310	130	210

- d) On envisage l'élimination du thiophène grâce à la réaction $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{\text{gaz}} + 4 \text{H}_2_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}\text{gaz} + \text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}}$
Calculer la constante de cette réaction à 298K et 700K
- e) On se place à T_2 telle que $K(T_2) = 12$. On introduit dans le réacteur maintenu à pression constante, un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène (proportions 1:6). Quelle pression faut-il imposer pour qu'à l'équilibre il ne reste plus que 0,1% de la quantité initiale de thiophène ? Déterminer les pressions partielles à l'équilibre.
- f) On introduit maintenant les réactants dans les proportions stœchiométriques sous une pression totale de 40 bars. Calculer le % de thiophène à l'équilibre.

Exercice 2-3*Réaction de Deacon*

La réaction d'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène a été découverte par Henry Deacon en 1874 :



Cette réaction présente un intérêt industriel dans la mesure où elle permet de détruire le gaz toxique HCl tout en produisant le dichlore valorisable.

1. Calculer l'enthalpie libre standard et la constante standard d'équilibre de cette réaction à 298 K et à 800 K.

On introduit, dans un réacteur maintenu à une pression $p = 1$ bar et à une température $T = 800$ K, 1 mole de dioxygène et une mole de chlorure d'hydrogène.

2. Soit x l'avancement de la réaction à l'équilibre. Poser l'équation qui permet de le calculer.

Données à 298 K :

Espèces	HCl (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	Cl ₂ (g)
$\Delta_f H^0$ (en kJ · mol ⁻¹)	- 92,3	0	- 241,8	0
S_m^0 (en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	186,8	205,0	188,7	223,0

3. Rédiger un programme Python qui permet de résoudre l'équation obtenue question 2. , par dichotomie. En déduire les pressions partielles des différents composés une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

Exercice 2-4*Formation du méthane*

Soit l'équilibre $\text{CH}_4 \text{ gaz} = \text{C}_{\text{gr}} + 2 \text{H}_2 \text{ gaz} =$ à $T=500\text{K}$, $K=0,41$

1. Quelle est la constante de l'équilibre de formation de méthane gazeux ?
- Dans un récipient vide à 500°C, on introduit une mole de dihydrogène et n moles de carbone. $V_0 = 50\text{L}$
2. Que se passe-t-il si $n=0,1$ mol ? Préciser les valeurs des nbcs de moles et des pressions partielles à l'état final.
 3. Que se passe-t-il si $n=0,4$ mol ? Préciser les valeurs des nbcs de moles et des pressions partielles à l'état final.
 4. Soit $n=0,4$ mol. Quel volume doit avoir l'enceinte pour faire disparaître tout le carbone ?
 5. On continue à faire diminuer le volume de l'enceinte. Comment varient les pressions dans l'enceinte ? Tracer pour $n=0,4$ mol, $(P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2) = f(V)$

Exercice 2-5 (Les gaz seront supposés parfaits , $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)*Décomposition de l'iodure d'ammonium solide*

L'iodure d'ammonium solide se décompose en ammoniac et en iodure d'hydrogène, ce dernier se décomposant lui-même en diiode et en dihydrogène (ces quatre dernières espèces étant gazeuses).

On place dans une enceinte vide de volume $V=10\text{L}$ à 298K un excès N d'iodure d'ammonium solide. A l'équilibre, la pression dans l'enceinte est de 1.1 bar alors que le coefficient de dissociation de l'iodure d'hydrogène est de 0.2.

1. En déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses à l'équilibre (tous les gaz sont supposés parfaits) et les constantes des deux équilibres.
2. Exprimer en fonction de N , le volume V_{rupt} , tel que tout l'iodure d'ammonium serait dissocié.
3. Déterminer l'état d'équilibre du système pour $V = 2 \cdot V_{\text{rupt}}$ et le coefficient de dissociation de l'iodure d'hydrogène.

Exercice 3-1*Décomposition de l'oxyde de baryum*

Avant la mise au point de la liquéfaction de l'air, on obtenait O_2 par la réaction suivante : $2 BaO_{2s} = 2 BaO_s + O_{2g}$

L'étude de cet équilibre établi à différentes températures, dans une enceinte initialement vide, fournit les résultats suivants :

t°C	627	794	835	927
P _{bar}	0,166	0,497	0,945	1,245

- 1) La réaction est-elle endo ou exothermique ?
- 2) Proposer une méthode graphique pour déterminer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction.

Exercice 3-2

Nous nous intéressons à l'équilibre de solubilisation du dioxyde de carbone $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$.

Données : $\Delta_f H^\circ (CO_{2(aq)}) = -413,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ (CO_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dans quelles zones du globe terrestre (pôle froid, ou équateur chaud) l'océan joue-t-il le plus son rôle de pompe à CO_2 ?

Exercice 3-3*Dissolution de l'acide benzoïque*

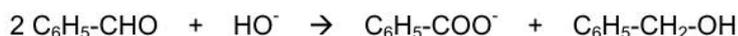
Lors d'un TP, l'expérience suivante est effectuée : de l'acide benzoïque solide est mis en excès en solution aqueuse, dans 2 erlenmeyers sous agitation pendant 1h. L'un d'entre eux est dans un bain eau glace : la température mesurée dans l'erien à l'équilibre est de 2°C, l'autre est laissé à température ambiante : la température mesurée dans l'erien à l'équilibre vaut 26 °C.

Au bout d'une heure d'agitation, l'équilibre de dissolution est supposé atteint. Chaque solution est filtrée. On dose un échantillon de 10 mL de chaque filtrat par colorimétrie, par de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage est obtenu à 5,3 mL pour l'échantillon issu du premier erlen à 2°C et à 12,5 mL pour l'échantillon issu du second erlen à 26°C.

En déduire l'enthalpie standard de la réaction de solubilisation de l'acide benzoïque en solution aqueuse.

Exercice 3-4

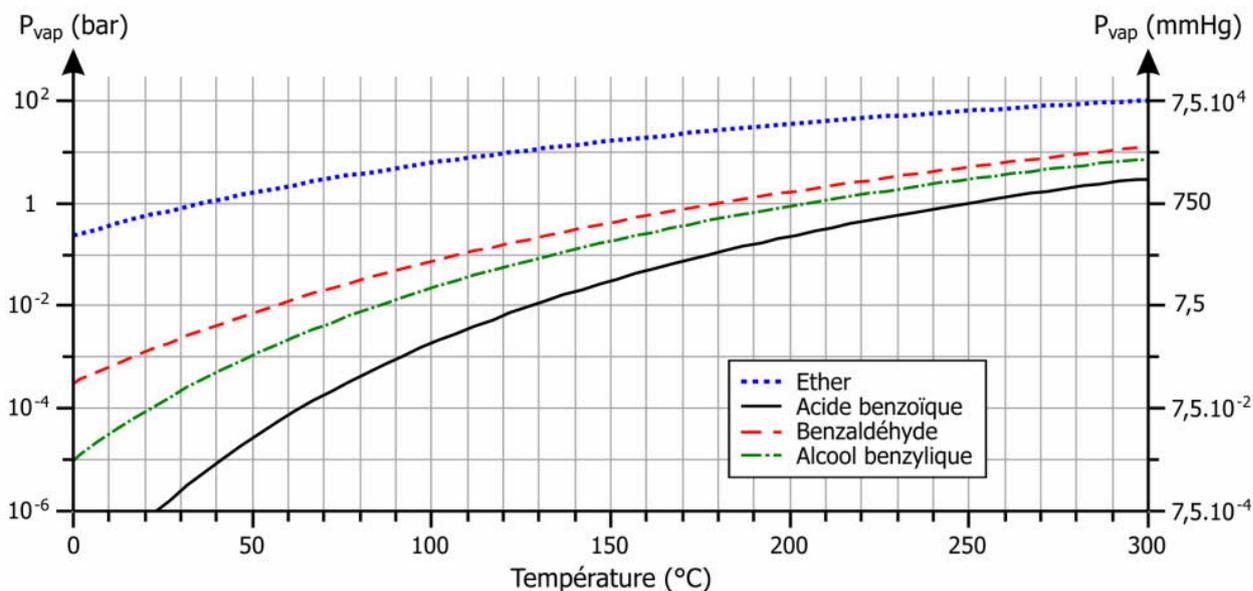
Réaction de Cannizzaro :



Lors de la synthèse de l'acide benzoïque par la réaction de Cannizzaro, on est amené à distiller un mélange en phase étherée qui peut contenir un résidu de benzaldéhyde (le réactif) , et de l'alcool benzylique, sous-produit à valoriser. Des traces d'acide benzoïque (extrait préalablement du mélange par lavage par une solution aqueuse basique) peuvent aussi être présentes.

On procède à une distillation sous pression ambiante d'abord, puis sous vide pour isoler l'acide benzoïque.

Le sujet du TP fournit les courbes fournies ci-dessous :



Pression de vapeur saturante de différents composés en fonction de la température

- 1) Justifier que la distillation commence à pression atmosphérique.
- 2) Quelles sont les températures d'ébullition du benzaldéhyde, de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique sous 1 bar ? Justifier la nécessité de distiller sous vide ensuite.
- 3) Le manomètre indique que le vide créé dans le système est de 20 mBar. Quelles sont alors les températures attendues en haut de colonne pour la distillation de chaque espèce ?
- 4) On se propose ici de retrouver l'équation de la courbe fournie ici pour l'alcool benzylique pris en exemple. Le Handbook fournit pour l'alcool benzylique les données suivantes : bp : 205/93¹⁰. Cela signifie que sous 1 bar, la température d'ébullition vaut 205°C, alors que sous 10 mmHg, elle vaut 93°C. En déduire l'équation de la courbe relative à l'alcool benzylique, dans chacune des 2 ordonnées, obtenue à partir de ces données. On rappelle que 1 bar = 760 mmHg

Exercice 3-5

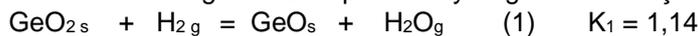
Diels Alder et retro Diels Alder

- 1) Rappeler le bilan de la réaction de Diels Alder.
- 2) Par un raisonnement sur le bilan des liaisons rompues ou formées, en déduire le signe de l'enthalpie de cette réaction. En proposer un ordre de grandeur. Pourquoi faut-il mener cette réaction avec un chauffage modéré ?
- 3) Sans calcul, quel est le signe de l'entropie standard de réaction entre réactifs liquides, fournissant un produit liquide ? En proposer un ordre de grandeur.
- 4) En déduire un ordre de grandeur de la température d'inversion de la réaction. Conclure sur la possibilité d'effectuer une retro-Diels Alder.

Données : $E(\text{C-C}, \sigma) = 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E(\text{C-C}, \pi) = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $S^\circ_{\text{liq}} \approx 500 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 4*Obtention du germanium par réduction*

Le dioxyde de germanium peut être réduit en germanium par le dihydrogène de la façon suivante :



- 1) Montrer, par un calcul d'enthalpie libre, que sur un axe vertical en $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$, tracé à 950K, les valeurs de K_1 et K_2 délimitent 3 zones d'existence des solides.

Dans une enceinte initialement vide et de volume constant, on place une mole de $\text{GeO}_{2(s)}$ et on porte l'ensemble à 950K, puis on introduit progressivement du dihydrogène.

- 2) Prévoir les phénomènes observés au cours de cette introduction (on pourra s'aider du graphe du 1)) .
 3) Tracer l'allure du graphe $y = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} = f(n_{\text{H}_2})$ où n_{H_2} est le nombre de moles de H_2 introduit depuis le début de l'expérience. Déterminer les valeurs de n_{H_2} de transition.
 4) Déterminer l'état final du système pour $n_{\text{H}_2} = 1,5$ mole.
 5) Calculer la variation d'enthalpie libre lors de cette transformation.

Exercice 5-1

La synthèse de l'acide sulfurique commence par l'oxydation du dioxyde de soufre dans un courant d'air à 750K, en présence d'oxyde de vanadium V_2O_5 , catalyseur, selon la réaction : $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$. Le taux de conversion de $\text{SO}_{2(g)}$ est de 98% dans ces conditions

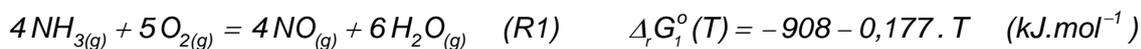
Données :

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-297		-396
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	216	205	289

Commenter les conditions expérimentales choisies et préciser si l'équilibre est atteint ou non.

Exercice 5-2

L'oxydation de l'ammoniac donne deux réactions compétitives :



- 1) Quelle est la réaction prépondérante à 1100 K ?
 2) Quel est l'effet d'une diminution de température à pression constante sur ces deux équilibres dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ?

Les conditions retenues pour cette étape sont les suivantes : température T comprise entre 800 et 900 °C, pression P variant entre 2 et 5 bar.

Le mélange réactionnel constitué d'air et d'ammoniac renferme 10 % (en volume) d'ammoniac. Il est mis en contact pendant quelques millisecondes avec des toiles de platine à 10 % de rhodium. L'ammoniac est entièrement consommé et le rendement s'élève à 96 % en monoxyde d'azote.

- 3) Expliquer le rôle joué par le platine rhodié .

Exercice 6-1

Le butadiène peut être produit par déshydrogénation du butène selon l'équilibre ci-dessous :



Une étude montre que le taux de conversion du butène à 873 K sous 100 kPa est $\alpha = 0,30$.

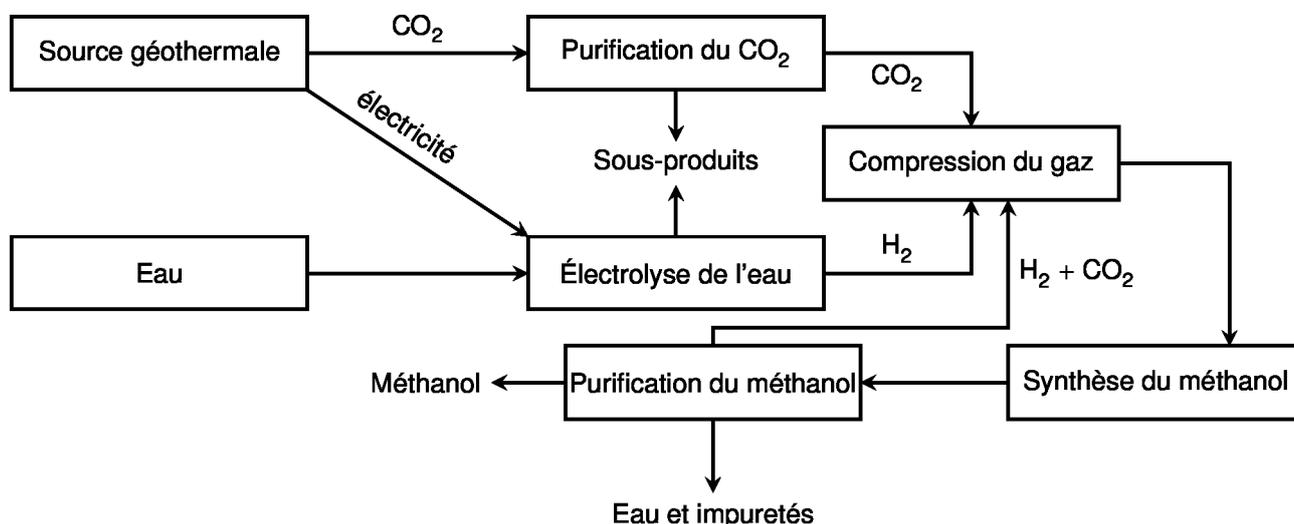
Industriellement, le butène pur est mélangé à vingt fois son volume de vapeur d'eau surchauffée. L'ensemble passe sur un catalyseur à base de phosphate de calcium et de nickel. La pression dans le réacteur est de 20 kPa, la température est de 873 K.

Commenter les conditions opératoires utilisées lors de cette synthèse.

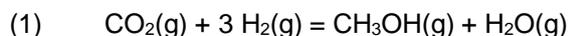
Problème 6-2

Afin de diminuer la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère, responsable de l'augmentation de la température moyenne à la surface de la terre, des programmes de transformation du CO_2 en méthanol sont développés, le méthanol étant un produit valorisable. Depuis 2011, l'usine Carbon Recycling International située à Svartsengi en Islande produit du méthanol à partir du dioxyde de carbone piégé dans des sources de vapeur (émissions géothermiques). Le **document 1** présente le schéma général de fonctionnement de l'usine.

Document 1 – Schéma de fonctionnement de l'usine de production de méthanol



La réaction en jeu dans l'unité de production est



La constante de l'équilibre (1) vaut $K^\circ = 5 \cdot 10^{-5}$ à 500 K.

La réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs contenant des oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine.

On donne les enthalpies standard de formation des constituants et les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique :

Constituant	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-393,5	0	-201,5	-241,8
$T_{\text{eb}} / [\text{K}]$			338	373

On cherche à optimiser la synthèse du méthanol afin d'avoir le moins de perte possible en réactifs (CO_2 et H_2).

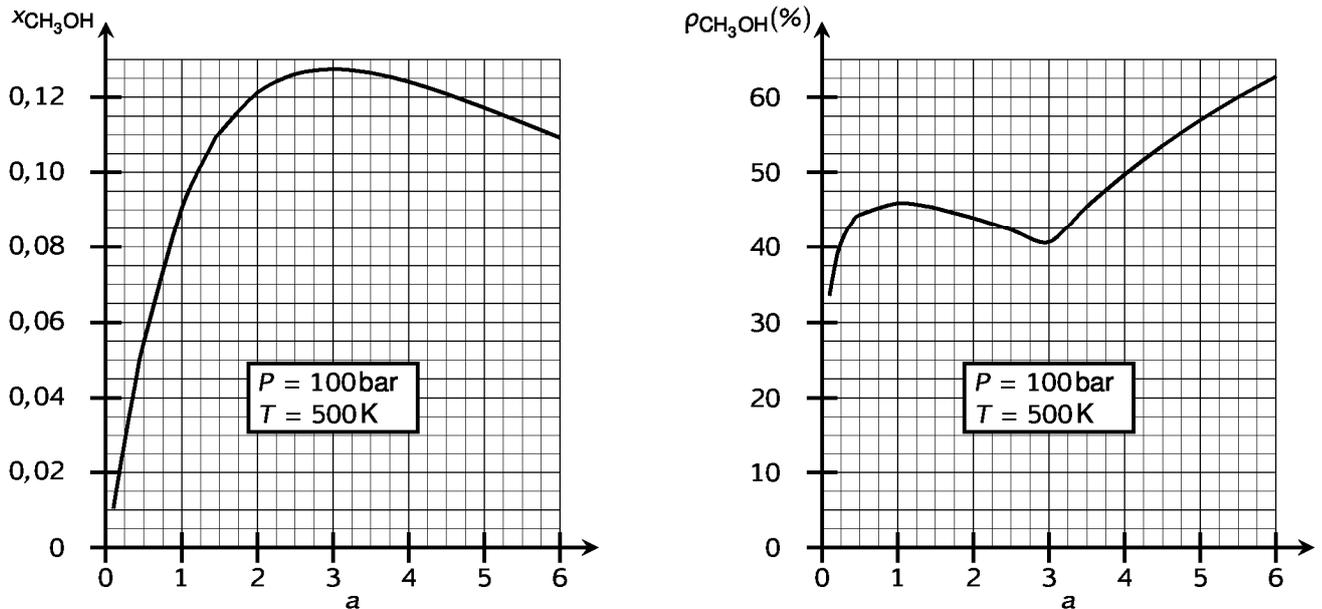
Le mélange initial contient du dioxyde de carbone et du dihydrogène en proportions variables, on appelle a le rapport de la quantité initiale de H_2 sur la quantité initiale de CO_2 (g) : $a = \frac{n_{\text{H}_2,i}}{n_{\text{CO}_2,i}}$.

À partir des données thermodynamiques sur la réaction (1), on représente d'une part le rendement $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre en fonction de a , d'autre part, la fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ à l'équilibre. Les courbes obtenues sont données **figure 3**.

D'autre part, comme le montre le **document 1**, le dioxyde de carbone et le dihydrogène non transformés à l'issue de la synthèse sont renvoyés à l'unité de compression du gaz.

Figure 3

Rendement $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (en %) et fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre, à une température $T = 500 \text{ K}$ et sous la pression $P = 100 \text{ bar}$



Analyser l'ensemble des données présentées afin de répondre aux questions suivantes :

- 1- Proposer une proportion optimale entre CO_2 et H_2 à l'état initial, c'est-à-dire choisir une valeur pour a . Ce choix devra être justifié, entre autres, en s'interrogeant sur les proportions à l'équilibre entre CO_2 et H_2 permettant le recyclage des gaz non transformés le plus simple à mettre en œuvre.
- 2- Dans quel sens faut-il faire varier les paramètres intensifs P et T pour favoriser la synthèse du méthanol ? Analyser les conséquences qui peuvent découler de ces choix.
- 3- Pour la proportion choisie à la question 1- et à la température $T = 500 \text{ K}$, rechercher la pression requise pour avoir un rendement de 50 % pour la synthèse du méthanol sur un cycle de synthèse.
- 4- Indiquer alors la valeur de la fraction molaire en méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre.