

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Chapitre 4 : Optimisation d'un procédé chimique

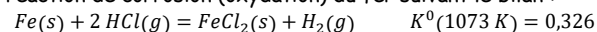
Exercice 1 : Vrai ou faux

- La modification de la température d'un système initialement à l'équilibre, à pression et à composition constantes, entraîne une modification de la constante d'équilibre.
- Une augmentation de température déplace un équilibre chimique dans le sens de la réaction exothermique.
- La dissociation du carbonate de magnésium $MgCO_{3(s)} = MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$ est monovariante. On peut fixer le volume V et tout est déterminé à l'équilibre.
- La conversion du méthane $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ est favorisée par une forte pression.

Exercice 2 : Application directe du cours

Dans un tube en fer à $800^\circ C$, on fait passer un courant gazeux constitué d'un mélange de dihydrogène $H_{2(g)}$ et de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans des proportions 25% / 75%, sous une pression totale $P = 1 \text{ bar}$.

On peut envisager la réaction de corrosion (oxydation) du fer suivant le bilan :



- 1) La corrosion a-t-elle lieu ?
- 2) Pour le même mélange, pour quelles valeurs de pression la corrosion a-t-elle lieu ?

Exercice 3 : Dismutation de l'oxyde cuivreux

Soit l'équilibre hétérogène $4 CuO_{(s)} = 2 Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$ pour lequel on suppose que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température.

- 1) Combien de paramètres intensifs indépendants possède ce système ?
- 2) Aux deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre P_1 et P_2 suivantes :

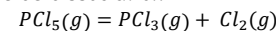
$T_1 = 1223 K$	$P_1 = 4660 Pa$
$T_2 = 1323 K$	$P_2 = 29610 Pa$

En déduire les valeurs de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$.

- 3) Dans un récipient de volume $V = 10 L$ maintenu à la température $T_3 = 1273 K$, on place $0,1 \text{ mol}$ de $CuO_{(s)}$, $0,01 \text{ mol}$ de $Cu_2O_{(s)}$ et $n \text{ mol}$ de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour :
 - a) $n = 0,01 \text{ mol}$;
 - b) $n = 0,02 \text{ mol}$.
- 4) A partir de l'équilibre obtenu à la question 4)a), on augmente la température de $1 K$. Dans quel sens le système évolue-t-il ?
- 5) A partir de l'équilibre obtenu à la question 4)a), on ajoute 10^{-3} mol de $CuO_{(s)}$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Dans quel sens le système évolue-t-il ? Quel est l'état final du système.

Exercice 4 : Chlorures de phosphore

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dissociation :



A $250^\circ C$ (523 K), sous une pression de $P_T = 1,0 \text{ bar}$, la densité du mélange gazeux obtenu par chauffage du pentachlorure de phosphore pur est $d = 3,90$.

- 1) Calculer la valeur de α , coefficient de dissociation de PCl_5 . En déduire la valeur de la constante d'équilibre K^0 .
- 2) Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression $P_T = 4,0 \text{ bar}$? Le résultat sera fourni en pourcentage molaire de chacune des espèces gazeuses.
- 3) Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ pour la réaction considérée, ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$. Ces grandeurs sont supposées indépendantes de la température.
- 4) Etablir l'expression $\ln K^0 = f(T)$ pour l'équilibre considéré.
- 5) A quelle température faut-il opérer, sous $P_T = 1,0 \text{ bar}$, pour que le coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore à l'équilibre soit de 99 % ?

Données :

Espèces chimiques	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H^0 \text{ en kJ/mol}$	-374,9	-287,0	0

Masses molaire (en $g \cdot mol^{-1}$) : 35,5 (Cl) ; 31,0 (P) ; 29,0 (air)