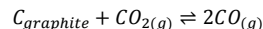


THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE

Chapitre 3 : Equilibre chimique

Exercice 1 : Equilibre de Boudouard

On considère la réaction suivante :



pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction vaut à 1000 K :

$$\Delta_r G^0(1000K) = -4,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La température et la pression totale sont maintenues constantes et égales respectivement à 1000 K et 1 bar. On prépare un mélange contenant 0,8 mol de monoxyde de carbone CO, 0,2 mol de dioxyde de carbone CO₂ et du carbone graphite.

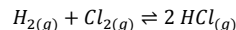
- 1) Calculer la grandeur $\Delta_r G$ pour le système considéré. Le système évolue-t-il ? Du graphite va-t-il se former ?
- 2) Déterminer l'état d'équilibre final en calculant les pressions partielles de CO et CO₂.

Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 2 : Formation de HCl

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : 1 mol H_{2(g)} + 1 mol Cl_{2(g)} sous T₀ = 298 K, P₀ = 1 bar.

Il se produit la réaction suivante :



Donnés à 298 K :

$$\Delta_r H^0 = -185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

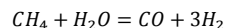
$$\Delta_r S^0 = 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 1) Calculer la constante d'équilibre K⁰ à 298 K. Conclure sur le caractère total ou non de la réaction.
- 2) Calculer la variation d'enthalpie ΔH du système. Commenter son signe.
- 3) Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système en fonction de $\Delta_r G^0$, R, T₀. En déduire l'entropie créée S_c, puis la variation d'entropie ΔS du système.

Exercice 3 : Préparation du dihydrogène

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse, d'équation suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante, P = 10 bar et à une température constante, T = 800°C = 1073 K.

L'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température.

Données :

$$\Delta_r H^0 = 206,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 214,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

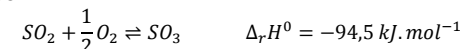
$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 1) Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de P⁰ = 1 bar. La calculer à 800°C.
- 2) Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P et de P⁰. Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial.
- 3) Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier.
- 4) Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau. Il évolue toujours à 800°C et 10 bar. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Exercice 4 : Variations d'enthalpie libre

On considère le système chimique gazeux suivant : 1 mol SO₂ + 1 mol O₂ + 4 mol N₂ à T et P fixées (850 K, 1 bar).

Il se produit la réaction suivante :



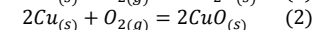
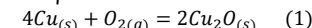
A l'état final, l'avancement est $\xi_e = 0,82 \text{ mol}$.

- 1) Calculer K⁰(850 K) et $\Delta_r G^0$ (850 K).
- 2) Calculer $\Delta G_{\text{syst}} = G_{\text{eq}} - G_{\text{EI}}$.
- 3) Préciser à un instant quelconque de l'évolution $\Delta_r G$. Que vaut $\Delta_r G$ à l'équilibre ?

Exercice 5 :

On rappelle que l'air contient 20% (en moles) de dioxygène.

- 1) Dans l'approximation d'Ellingham, exprimer l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour les réactions chimiques :



On donne l'extrait de tables thermodynamiques à 298 K :

	CuO _(s)	Cu ₂ O _(s)	O _{2(g)}	Cu _(s)
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-161,9	-173,0		
$S^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	42,59	92,84	204,8	33,2

- 2)
 - a) Ecrire l'équation de la réaction (3) de dismutation de l'oxyde de cuivre Cu₂O_(s) en oxyde de cuivre CuO_(s) et en cuivre métal.
 - b) Exprimer la loi de variation de l'enthalpie libre standard de la réaction (3) en fonction de la température T.
 - c) Exprimer la loi de variation de l'enthalpie libre de la réaction (3) en fonction de T et conclure sur la réaction de dismutation.
- 3) Soit la réaction (4) d'oxydation de Cu₂O_(s) en CuO_(s) par O_{2(g)}.
 - a) Ecrire l'équation de cette réaction et calculer l'expression de son enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.
 - b) Que va-t-il se passer si du cuivre métal est soumis à un courant d'air porté à 800 K ?
 - c) Calculer la valeur de la température à partir de laquelle un courant d'air à pression atmosphérique ne peut plus oxyder le cuivre jusqu'à l'état de CuO_(s).