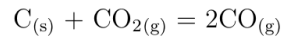


3.2. Grandeurs standard de l'équilibre de Boudouard

À température élevée, le graphite $C_{(s)}$ réduit le dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ selon l'équation bilan :



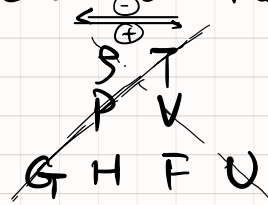
L'enthalpie libre molaire pour cette équation bilan est :

$$\Delta_r G^\circ(T) = 1,71 \cdot 10^5 - 172 \times T \text{ avec } \Delta_r G^\circ(T) \text{ en J/mol et } T \text{ en K.}$$

1. Déterminer la température T_i , dite température d'inversion, pour laquelle la constante d'équilibre $K^\circ(T_i)$ de la réaction vaut 1.
2. Déterminer $K^\circ(T_i + 50 \text{ K})$ et $K^\circ(T_i - 50 \text{ K})$. Que peut-on conclure de ces calculs ?

$$\begin{aligned} 1. \quad \Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ K^\circ(T_i) &= 1 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT_i}\right) \Rightarrow \Delta_r G^\circ = 0 \\ &\Rightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 993 \text{ K} \end{aligned}$$

2. Identité Thermodynamique



Se trouver près de vos grand comme est fort utile.

$$\begin{aligned} dG &= T dP - S dT \\ du &= -P dV + T dS. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K^\circ(T_i + 50 \text{ K}) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ + (T_i + \Delta T) \Delta_r S^\circ}{R(T_i + \Delta T)}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R(T_i + \Delta T)} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \\ &= 2,69 \end{aligned}$$

$$K^\circ(T_i - 50 \text{ K}) = 0,33$$

Conclusion : Si $T \uparrow$ $K \uparrow$

Le tableau ci-dessous donne à différentes températures T les enthalpies libres standards $\Delta_r G^\circ$ relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre(I) $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{cr})}$ et de cuivre(II) $\text{CuO}_{(\text{cr})}$:

		T (K)	300	800
(1)	$4\text{Cu}_{(\text{cr})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{cr})}$	$\Delta_r G_1^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-300	-230
(2)	$2\text{Cu}_{(\text{cr})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CuO}_{(\text{cr})}$	$\Delta_r G_2^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-260	-170

- Déterminer $\Delta_r H_i^\circ$ et $\Delta_r S_i^\circ$ pour ces deux réactions, en déduire les expressions de $\Delta_r G_i^\circ$.
- Déterminer $\Delta_r G_3^\circ$ pour la réaction (3) qui permet de transformer CuO et Cu en Cu_2O .

$$2. \quad \Delta_r G_i^\circ = \Delta_r H_i^\circ - T \Delta_r S_i^\circ$$

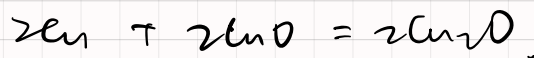
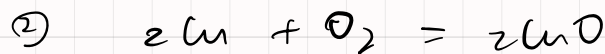
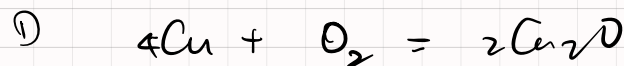
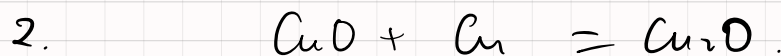
$$\begin{aligned} \text{in } T = 300 \text{ K}, \quad -300 &= \Delta_r H_i^\circ - 300 \Delta_r S_i^\circ \\ T = 800 \text{ K}, \quad -230 &= \Delta_r H_i^\circ - 800 \Delta_r S_i^\circ \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{2s} \\ \text{2i} \end{array} \right\}$$

$$\Delta_r H_i^\circ = -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2 = -344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_i^\circ = -0,140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

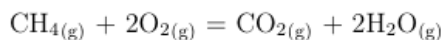
\downarrow
 180



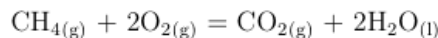
$$\textcircled{3} = \frac{\textcircled{1} - \textcircled{2}}{2} \quad \Delta r G_3^0 = \frac{-20}{30} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{3m} \times 2) \\ (800 \text{ k})$$

3.5. Température de flamme

La réaction de combustion du gaz de ville s'effectue à pression constante, dans des conditions adiabatiques, et selon l'équation bilan :



On donne l'enthalpie standard à 298 K $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -890,4 \text{ kJ/mol}$ de la réaction suivante :

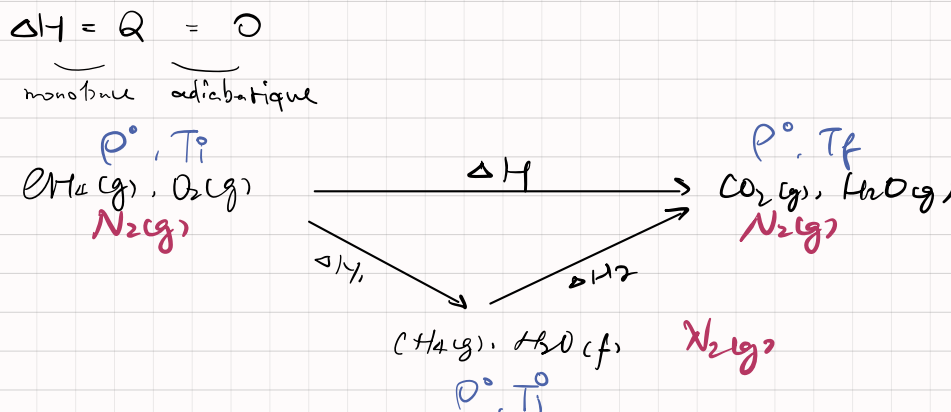


L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau est $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,84 \text{ kJ/mol}$.

On donne également les capacités thermiques supposées indépendantes de la température :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	53,0	34,0	32,3	40,0	75,5

La température initiale étant $T_i = 298 \text{ K}$, déterminer la température atteinte par la flamme lors d'une combustion dans l'air en conditions stœchiométriques, l'air étant un mélange de N_2 et O_2 avec $n_{\text{N}_2} = 4n_{\text{O}_2}$.



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_4) \times n_{\text{CH}_4}$$

$$\Delta H_2 = (n_{\text{CO}_2} C_p^\circ(\text{CO}_2) + n_{\text{N}_2} C_p^\circ(\text{N}_2)) (T_f - T_i)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \times C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) (T_{\text{vap}} - T_i) + n_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta_{\text{vap}} H^\circ + n_{\text{H}_2\text{O}} \times C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \times (T_f - T_{\text{vap}})$$

D'après le nombre stœchiométrique,

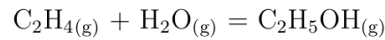
$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{O}_2}/2 = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}/2$$

$$n_{\text{N}_2} = 4n_{\text{O}_2} = 8n_{\text{CH}_4}$$

$$T_f = \dots = 2340 \text{ K}$$

3.6. Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être synthétisé par hydratation de l'éthylène C_2H_4 en phase gazeuse, à environ $300^\circ C$, et sous une pression de 70 bar, en présence d'acide phosphorique (catalyseur) adsorbé sur phase supportée :



On donne $M(C) = 12,01 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1,008 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16,00 \text{ g/mol}$,
 $\rho(C_2H_5OH) = 0,785 \text{ g/cm}^3$ ainsi que les enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ (en kJ/mol) et les entropies molaires standards S_m° (en J/K/mol) à $25^\circ C$:

	$C_2H_5OH_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_{4(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (298 K)	-235,1	-241,8	52,3
S_m° (298 K)	282,7	188,7	219,5

1. Calculer les valeurs de l'enthalpie standard, de l'entropie standard et de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.
2. Quelle est l'influence d'une élévation de pression ou de température sur la position de l'équilibre ? Commenter les conditions de synthèse industrielle dans l'énoncé.
3. La réaction industrielle est effectuée à partir d'un mélange de 200 mol d'éthylène et 200 mol d'eau à $300^\circ C$ et 70 bar. Calculer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} .
4. On ajoute 10,0 mol d'eau au mélange obtenu à l'équilibre, à P et T constantes. Calculer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ juste après l'ajout. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il à partir de cet état hors équilibre ?
5. On définit le rendement de cette synthèse $\eta = \frac{\xi_{eq}}{n_{C_2H_4,0}}$. À P et T fixés, comment peut-on l'améliorer d'après la question précédente ?

1. loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_2H_{4(g)}) - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) = -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = \Delta_f S^\circ = -125,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -8,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Quotient de réaction :

$$Q = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_4} \times P_{H_2O}} = \frac{x_{C_2H_5OH}}{x_{C_2H_4} \times x_{H_2O}} \approx \frac{P}{P^\circ}$$

Si $Q < K^\circ(T)$ déplacement dans le sens direct

3. $300^\circ C$ 70 bar

$T \uparrow$ pour le bon cinétique.

en mol	$C_2H_{4(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_5OH_{(g)}$	tot
$t=0$	200	200	0	400
$t=t_{eq}$	$200 - \xi_{eq}$	$200 - \xi_{eq}$	ξ_{eq}	$400 - \xi_{eq}$

$$K^0 = \exp \left(- \frac{\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0}{RT} \right)$$

$$= \frac{x_{C_2H_5OH}}{x_{C_2H_6} \times x_{H_2O}} \times \frac{p^0}{p} = \frac{z_{eq} (400 - z_{eq})}{(200 - z_{eq})^2} \times \frac{1}{70}$$

$$170 K^0 (200 - z_{eq})^2 = z_{eq} (400 - z_{eq})$$

$$\left| z_{eq} = 23,2 \text{ mol} \right|$$

4.

en mol	$C_2H_6(g)$	$+ H_2O(g)$	$= C_2H_5OH(g)$	100
$t=0$	126,8	176,8	23,2	
$t=t_{eq}$	176,8	186,8	23,2	

$$Q = 3,68 \times 10^3$$

$$\Delta_r G_T = RT \frac{\ln Q}{K^0} = -133 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad (\rightarrow)$$