

<p style="text-align: center;">TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p style="text-align: center;">TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDE CHIMIQUE</p>	<p>Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 1</p>
---	---	--

### Exercice 1 : Production de dihydrogène

La conversion du méthane par la vapeur d'eau afin de produire du dihydrogène est modélisée par l'équation de réaction :  $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$

Avec  $\Delta_r G^0 = 227,0.10^3 - 253,9T$  en  $J.mol^{-1}$  pour  $T$  en  $K$ .

1.

a. A-t-on intérêt à réaliser cette transformation à haute ou à basse température pour en améliorer le rendement en dihydrogène ?

b. Dans l'industrie, cette réaction est réalisée sous une pression de 30 bars ; est-ce pour améliorer le rendement en dihydrogène ou pour limiter la taille des installations ?

2.

a. Quelle est l'influence de l'ajout isobare isotherme d'un gaz inerte sur cet équilibre ?

b. Quelle est l'influence de l'ajout isobare isotherme de  $H_2O(g)$  sur cet équilibre ?

c. Quelle est l'influence de l'ajout isochore isotherme d'un gaz inerte sur cet équilibre ?

d. Quelle est l'influence de l'ajout isochore isotherme de  $H_2O(g)$  sur cet équilibre ?

### Exercice 2 : Dissociation du carbonate de calcium

À 1 100 K, on introduit  $n = 0,100$  mole de  $CaCO_3(s)$  dans un réacteur initialement vide de volume  $V$ . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :  $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$  dont la constante d'équilibre thermodynamique vaut  $K^0 = 0,20$ .

1. Quelle est la composition du système dans l'état final quand le volume du réacteur est  $V = 10,0$  L ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

2. Quelle est la composition du système dans l'état final quand le volume du réacteur est  $V = 100,0$  L ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

3. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression  $P$  dans le réacteur en fonction de son volume variable  $V$ .

### Exercice 3 : Équilibre de DEACON

On introduit dans un réacteur du chlorure d'hydrogène et du dioxygène en présence d'un catalyseur. On observe l'équilibre chimique en phase gazeuse modélisé par l'équation de réaction :  $4HCl(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$

Pour cette réaction,  $\Delta_r H^0(800K) = -115$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

1. À  $T = 800$  K et sous une pression totale de 1 bar,  $P$  et  $T$  étant maintenus constants, dans quelle proportion doit-on introduire les réactifs ( $HCl$  et  $O_2$ ) pour que la pression partielle en dichlore soit maximale à l'équilibre ?

2. À  $T = 800$  K et sous une pression totale de  $P = 1$  bar, le système étant à l'équilibre, on envisage une élévation très modérée mais simultanée de  $P$  et de  $T$ . Dans quel sens évolue le système ?

<p style="text-align: center;">TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p style="text-align: center;">TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDE CHIMIQUE</p>	<p>Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 2</p>
---	---	--

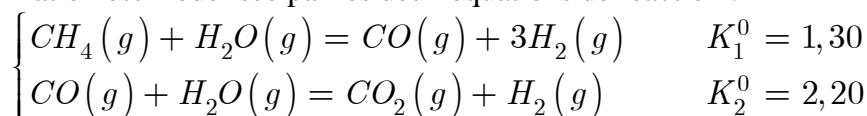
3. L'équilibre réalisé, on introduit de façon isotherme isobare du dioxygène gazeux. Dans quel sens l'équilibre sera-t-il déplacé ?

4. L'équilibre réalisé, on introduit de façon isotherme isobare de l'air. Dans quel sens l'équilibre sera-t-il déplacé ?

#### Exercice 4 : Équilibres simultanés

On envisage la réaction de conversion du méthane par la vapeur d'eau à 900 K.

Cette transformation est modélisée par les deux équations de réaction :

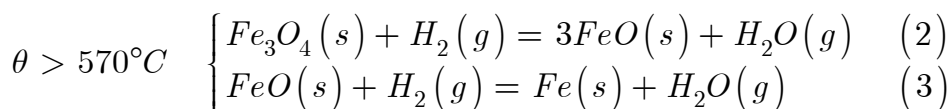
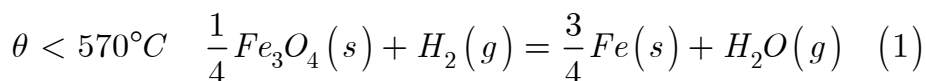


On introduit dans un réacteur maintenu à 900 K un mélange de 4,0 moles d'eau et 1,0 mole de  $CH_4$

À quelle pression  $P$  doit-on se placer pour obtenir 0,50 mole de  $CO_2$  à l'équilibre ?

#### Exercice 5 : Réduction des oxydes de fer par le dihydrogène (ENGEES)

La réduction des oxydes de fer par le dihydrogène peut être modélisé par les équations de réaction suivantes :



Le dihydrogène et l'eau sont assimilés à des gaz parfaits, le fer et ses oxydes sont des solides non miscibles dans le domaine de température considéré. On appelle  $P$  la pression totale,  $P_{H_2O}$  et  $P_{H_2}$  les pressions partielles respectives de l'eau et du dihydrogène.

1. Les équilibres (2) et (3) peuvent-ils être simultanés ? Justifier.

2. On considère un des équilibres (1), (2) ou (3). Montrer que pour cet équilibre

$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  et  $\frac{P_{H_2}}{P}$  sont fonction de la température.

3. On étudie le graphe qui représente les courbes donnant  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = f(T)$  à l'équilibre

pour les trois réactions étudiées. Ces courbes sont assimilées à des portions de droites.

a. Reproduire schématiquement le graphe en indiquant :

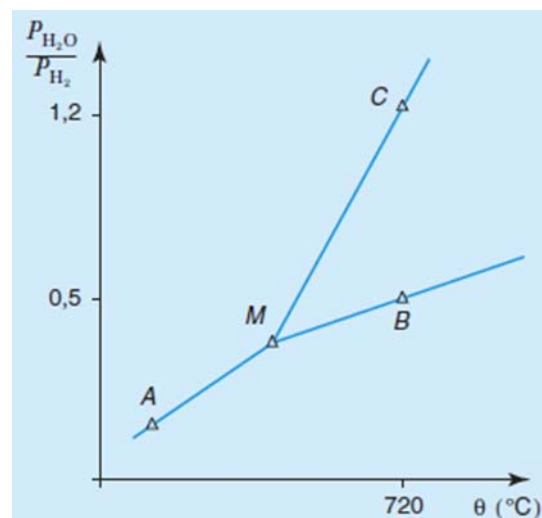
- l'équilibre (1), (2) ou (3) représenté par chaque courbe ;
- la phase solide stable dans chaque domaine.

b. Justifier que si les courbes relatives à deux équilibres se coupent en un point M, la courbe relative au troisième équilibre passe aussi par M.

<p>TD</p> <p>THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p>TD 4:</p> <p>VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCEDE CHIMIQUE</p>	<p>Référence :</p> <p>MP</p> <p>EZZINE Youssef</p> <p>Version du: 03/12/2018</p> <p>Page 3</p>
--	--	--

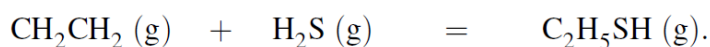
c. Déterminer les signes des enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_1^0$ ,  $\Delta_r H_2^0$  et  $\Delta_r H_3^0$  associées aux équations de réaction (1), (2) et (3)

d. Si ces enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H_1^0$ ,  $\Delta_r H_2^0$  et  $\Delta_r H_3^0$  associées aux équations de réaction (1), (2) et (3) peuvent être considérées comme constantes dans l'intervalle de température considéré, quelle est l'allure plus précise des courbes  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = f(T)$  pour les trois équilibres considérés ?



### Exercice 6 : Synthèse industrielle de l'éthanethiol (d'après agro-véto)

L'éthanethiol peut être obtenu industriellement par réaction entre le sulfure de dihydrogène et l'éthène en phase gazeuse, dans un réacteur maintenu à 200 °C sous pression de 1 bar en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ . L'équation bilan de la réaction étudiée est :



1. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
2. En considérant les enthalpies standard et les entropies standard indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction pour toute température  $T$ .
3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 200 °C (473 K)
4. Définir et déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé en partant d'éthène et de sulfure d'hydrogène dans des proportions stœchiométriques. Commenter.
5. On souhaite optimiser le rendement de la réaction : quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante ? Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante ?
6. Le mélange initial contient  $n(C_2H_4) = n(H_2S) = n_0$ . Sur la base de considérations thermodynamiques, déterminer le taux de conversion de l'éthène en éthanethiol, à 200 °C et pression fixée à 1,00 bar. On rappelle que le taux de conversion est le rapport de la quantité de thiol formé par la quantité initiale d'alcène.

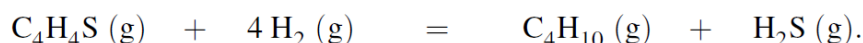
Données à 298 K :

Espèces chimiques	$CH_2CH_2(g)$	$H_2S(g)$	$C_2H_5SH(g)$
$\Delta_f H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	52,4	-20,6	-37,4
$S_m^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	219,3	205,8	286,0

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCEDE CHIMIQUE	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 4
---	--	---

### Exercice 7 : Hydrodésulfuration

Le thiophène, de formule  $C_4H_4S$ , est un composé cyclique insaturé qui est contenu dans certaines coupes pétrolières issues de la distillation. Son élimination est obtenue par hydrodésulfuration, c'est-à-dire par réaction avec le dihydrogène selon la réaction :



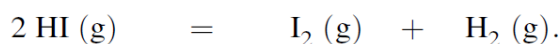
1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction de d'hydrodésulfuration à la température  $T = 298\text{ K}$ .
2. Calculer l'entropie molaire absolue du thiophène gazeux.
3. Dédurre des résultats de la question 1. la température à laquelle la constante de l'équilibre vaut 12,0.
4. On choisit la température précédente et on introduit dans un réacteur un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène. Le réacteur est maintenu à pression totale constante et contient initialement 6,0 mol de dihydrogène par mole de thiophène. Quelle pression faut-il choisir pour que, à l'équilibre, il ne reste plus que 0,1 % de la quantité initiale de thiophène ?
5. Toujours à la même température, on introduit dans un réacteur de volume constant, une charge constituée d'une coupe pétrolière. La pression partielle initiale du thiophène est de 0,1 bar. On veut obtenir un taux de conversion du thiophène égal à 99,9 %. Quelle sera la pression partielle du dihydrogène à l'équilibre ?

Données :

Espèces chimiques	$C_4H_4S(g)$	$C_4H_{10}(g)$	$H_2(g)$	$H_2S(g)$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	114,9	-125,8	0	-20,6
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	126,1	-16,6	0	-33,6
$S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	??	310,1	130,6	205,8

### Exercice 8 : Étude d'un équilibre entre gaz (CCP TSI)

On étudie l'équilibre en phase gazeuse :



à la température  $T = 900\text{ K}$ . Dans un récipient vide de volume  $V = 6,00\text{ L}$ , on introduit 2,00 mol d'iodure d'hydrogène gazeux,  $HI(g)$ . À l'équilibre, la pression partielle en dihydrogène, notée  $p(H_2)$  est égale à 3,10 bar.

1. Calculer la pression initiale dans le récipient. Calculer la pression totale ( $p_{\text{tot}}$ ) à l'équilibre.
2. Exprimer la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  en fonction de  $p(H_2)$  et de  $p_{\text{tot}}$ . Calculer sa valeur numérique.
3. Calculer la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'iodure d'hydrogène  $HI$  à l'équilibre.
4. Le mélange gazeux initial est désormais constitué par : 2,00 mol d'iodure d'hydrogène  $HI(g)$ , 1,00 mol de dihydrogène  $H_2(g)$  et 1,00 mol de diiode  $I_2(g)$ . On a toujours  $V = 6,00\text{ L}$  et  $T_1 = 900\text{ K}$ . Le système est-il à l'équilibre ? Sinon dans quel sens évolue-t-il ?

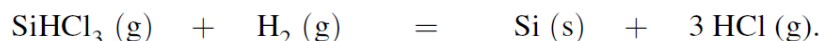
<p style="text-align: center;">TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p style="text-align: center;">TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDE CHIMIQUE</p>	<p>Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 5</p>
---	---	--

5. On renouvelle l'expérience à une autre température :  $T_2 = 769 \text{ K}$ . On trouve pour la constante d'équilibre  $K^\circ(T_2) = 2,18 \cdot 10^{-2}$ . Déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction. Calculer numériquement sa valeur (on se place dans l'approximation d'ELLINGHAM).

6. Calculer la valeur de l'entropie standard de la réaction.

### Exercice 9 : Réduction du trichlorosilane par le dihydrogène (d'après CCP)

À  $1000^\circ\text{C}$ , le trichlorosilane ultra-pur est réduit par le dihydrogène suivant la réaction :



Le silicium ultra-pur, produit par cette réaction, est déposé sur un barreau de silicium.

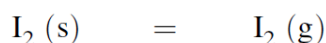
1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à  $298 \text{ K}$ .
2. Calculer l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction à  $1000^\circ\text{C}$  ( $1273 \text{ K}$ ) dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.
3. Établir l'expression du quotient de réaction  $Q$ , en fonction des pressions partielles des différents gaz présents.
4. Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction du coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{SiHCl}_3$ , de  $\beta$  (rapport entre la quantité de matière initiale en dihydrogène  $\text{H}_2$  et la quantité de matière initiale en  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\beta \geq 1$ ) et de la pression totale  $p_T$ .
5. Pour une pression totale de  $1 \text{ bar}$ , et pour  $\beta = 10$ , montrer que le coefficient de dissociation est donné par  $\alpha = 0,381$ . Montrer ensuite que le coefficient de dissociation à l'équilibre pour  $\beta = 10$  et  $p_T = 0,1 \text{ bar}$  est donné par  $\alpha = 0,666$ . Quelle conclusion apporter ?

Données :

Composé	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{HCl}(\text{g})$	$-92,0$	$186,6$
$\text{H}_2(\text{g})$	$0$	$130,5$
$\text{SiHCl}_3(\text{g})$	$-488,6$	$312,9$
$\text{Si}(\text{s})$	$0$	$18,8$

### Exercice 10 : Équilibre de sublimation du diiode (ENSAIT)

On considère l'équilibre de sublimation du diiode :



Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. À l'équilibre la pression en diiode gazeux est  $p_{\text{I}_2} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$  à  $T = 298 \text{ K}$  et  $p'_{\text{I}_2} = 6,30 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$  à  $T' = 373 \text{ K}$ .

1. Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.

Dans un récipient fermé de volume  $V_0 = 5,00 \text{ L}$  préalablement vidé d'air, on introduit  $n$  moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à  $373 \text{ K}$ .



<p style="text-align: center;">TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p style="text-align: center;">TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDE CHIMIQUE</p>	<p>Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 6</p>
---	---	--

2. L'équilibre de sublimation étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. Cette quantité de matière correspond à la quantité de matière minimale en diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre puisse s'établir.

3. Si on introduit  $n = 5,00 \cdot 10^{-3}$  mol de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre de la réaction de sublimation dans l'état final.

4. Si on introduit  $n = 3,00 \cdot 10^{-2}$  mol de diiode solide, calculer les quantités de matière en diiode solide et en diiode gazeux dans l'état final. Calculer de plus l'enthalpie libre de la réaction de sublimation dans l'état final.

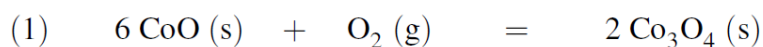
À partir de l'état de la question précédente, on augmente le volume  $V$  du récipient en maintenant toujours la température constante égale à  $T' = 373$  K.

5. Calculer le volume du récipient  $V_1$  correspondant à la disparition du diiode solide. Calculer la pression finale régnant dans le récipient lorsque le volume est  $V_f = 20,0$  L.

6. Tracer de façon approchée l'évolution de la pression du diiode gazeux en fonction du volume du récipient  $p_{I_2} = f(V)$  lors de l'augmentation du volume du récipient de 5,00 L à 20,0 L. On donnera les expressions de  $p_{I_2}$  correspondant aux différentes parties de la courbe.

### Exercice 11 : Équilibre entre deux oxydes de cobalt (agrégation interne)

Par chauffage du carbonate de cobalt, on obtient le monoxyde de cobalt CoO. Si on porte CoO à haute température, il est converti en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . On étudie ici l'équilibre entre les deux oxydes :



Le dioxygène gazeux  $\text{O}_2\text{(g)}$  sera considéré comme un gaz parfait. Les deux solides  $\text{CoO(s)}$ , et  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)}$  sont non miscibles.

1. On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (1) sont pratiquement indépendantes de la température. Exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction (1),  $\Delta_r G_1^\circ$  en fonction de la température  $T$ .

2. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  de la réaction (1), à la température  $T = 1150$  K. En déduire la pression de dioxygène d'équilibre  $p_{\text{eq}}$  correspondant à l'oxydation de  $\text{CoO(s)}$  par  $\text{O}_2$ , à 1150 K.

3. Définir puis calculer la variance du système lorsqu'il y a équilibre entre les deux oxydes de cobalt et le dioxygène ; conclure.

4. Un récipient de volume  $V_0 = 10,0$  L contient initialement  $n_1 = 1,00$  mol de monoxyde de cobalt solide,  $\text{CoO(s)}$ , et  $n_2 = 0,300$  mol de dioxygène gazeux. Le récipient est maintenu à la température de 1150 K. Indiquer si le monoxyde de cobalt  $\text{CoO(s)}$ , est oxydé dans les conditions initiales. Justifier.

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 4: VARIANCE ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDE CHIMIQUE	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 7
---	--	---

5. À la température constante de 1150 K, le récipient subit une compression de volume jusqu'à atteindre un volume final  $V_F = 1,00$  L. Rechercher le domaine des valeurs du volume du récipient pour lequel l'oxydation du monoxyde de cobalt solide  $\text{CoO(s)}$  a lieu.

6. Indiquer les espèces présentes dans le récipient en fonction du volume  $V$ , puis exprimer la pression  $p$  dans l'enceinte en fonction de  $V$ .

Données à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CoO(s)}$	$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-237,9	-891,0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205,2	53,0	102,5

### Résolution de problème : La coquille d'œuf

Les poules sont incapables de transpirer, donc lorsqu'il fait chaud, elles halètent.

Expliquer pourquoi, par forte chaleur, les œufs pondus présentent une coquille fragile, qui souvent se fêle.

Pourquoi conseille-t-on de faire boire de l'eau gazeuse aux poules lorsqu'il fait chaud ?

Données :

La coquille de l'œuf est constituée à plus de 90% de carbonate de calcium.

