

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 1
---	---	--

### Exercice 1 : Enthalpie libre standard de la synthèse de l'eau

a) A 298K :  $\Delta_r G^0(298K) = \Delta_r H^0(298K) - T\Delta_r S^0(298K)$

$$\Delta_r S^0(298K) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(298K) = S_m^0(H_2O, g) - S_m^0(H_2, g) - \frac{1}{2} S_m^0(O_2, g)$$

On obtient :  $\Delta_r S^0(298K) = -44,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Soit :  $\Delta_r G^0(298K) = -228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b) Calculons à présent  $\Delta_r G^0(1000K)$  :

Pour cette réaction :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T') dT'$

Et :  $\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T') \frac{dT'}{T'}$

Vu les données,  $\Delta_r C_p^0(T)$  est indépendant de  $T$  :

$$\Delta_r C_p^0(T) = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

D'où :  $\Delta_r H^0(T) = -241,8 - 10,8 \cdot 10^{-3} (T - 298)$

Soit :  $\Delta_r H^0(T) = -238,6 - 10,8 \cdot 10^{-3} T$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

Et :  $\Delta_r S^0(T) = -44,4 - 10,8 \ln \frac{T}{298}$

Soit :  $\Delta_r S^0(T) = (17,1 - 10,8 \ln T) \cdot 10^{-3}$  en  $\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

➤ A l'aide de la relation :  $\Delta_r G^0(1000K) = \Delta_r H^0(1000K) - T\Delta_r S^0(1000K)$

Soit à l'aide des expressions établies ci-dessous :

$\Delta_r G^0(1000K) = -191,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

➤ A l'aide de la relation :  $\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$

$$\frac{\Delta_r G^0(1000)}{1000} = \frac{\Delta_r G^0(298K)}{298} - \int_{298}^{1000} \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT$$

Finalement :  $\Delta_r G^0(1000K) = -191,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

➤ A l'aide de la relation :  $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 2
---	---	--

$$\Delta_r G^0(1000) = \Delta_r G^0(298K) - \int_{298}^{1000} \Delta_r S^0(T) dT$$

Finalement :  $\Delta_r G^0(1000K) = -191,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

## Exercice 2 : Synthèse du méthanol

**1**

À 298 K, on utilise les données fournies et on applique la loi de Hess.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i,298}^0 = \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^0(\text{CO}) - 2\Delta_f H^0(\text{H}_2).$$

A.N. :  $\Delta_r H_{298}^0 = -201,2 - (-110,5) - 2 \times 0 = -90,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{i,298}^0 = S^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S^0(\text{CO}) - 2S^0(\text{H}_2).$$

A.N. :  $\Delta_r S_{298}^0 = 238,0 - 197,7 - 2 \times 130,7 = -221,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$

Pour le calcul de  $\Delta_r S^0$ , on donne en général pour chaque espèce intervenant dans la réaction son entropie standard absolue et non son entropie standard de formation. Cette grandeur est non nulle (sauf à 0 K), même pour les corps purs simples dans leur état standard de référence comme  $\text{H}_2(\text{g})$ .

On trouve, ici,  $\Delta_r S^0 < 0$ . On pouvait prévoir ce signe de  $\Delta_r S^0$  puisque la réaction s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière en phase gaz.

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 3
---	---	--

Puisque  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T)$ , on trouve à 298 K :

$$\Delta_r G_{298}^0 = - \overbrace{90,7}^{\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} - 298 \times (-221,1 \cdot \overbrace{10^{-3}}^{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à convertir en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}) = -24,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**2** Si on néglige l'influence de la température sur  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ , on trouve directement à 650 K :

$$\Delta_r G_{650}^0 = \Delta_r H^0 - 650 \times \Delta_r S^0.$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r G_{650}^0 = -90,7 - 650 \times (-221,1 \cdot 10^{-3}) \approx 53,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**3**

Afin de tenir compte de l'influence de la température sur  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ , calculons dans un premier temps :

$$\sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = C_p^0(\text{CH}_3\text{OH}) - C_p^0(\text{CO}) - 2C_p^0(\text{H}_2) (= \Delta_r C_p^0).$$

$$\text{A.N. : } \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 = 38,4 - 28,6 - 2 \times 27,8 = -45,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Puisque :  $\frac{d}{dT}(\Delta_r H^0) = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0$ , on trouve, avec  $\sum_i \nu_i C_{p,i}^0$  indépendant de la température :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \times (T - T_0).$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0(T) = -90,7 - 45,8 \cdot 10^{-3}(T - 298), \Leftrightarrow \Delta_r H^0(T) = -77,1 - 45,8 \cdot 10^{-3}T$$

$$\text{soit } \Delta_r H_{650}^0 = -77,1 - 45,8 \cdot 10^{-3} \times 650 \approx -106,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On note que la valeur obtenue est voisine de la valeur à 298 K, ce qui est quasiment toujours le cas. Une valeur de  $-16\,210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  serait la conséquence d'une erreur d'unité.

Puisque :  $\frac{d}{dT}(\Delta_r S^0) = \frac{\sum_i \nu_i C_{p,i}^0}{T}$ , on trouve, avec  $\sum_i \nu_i C_{p,i}^0$  indépendant de la température :

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r S^0(T) = -221,1 - 45,8 \ln\left(\frac{T}{298}\right) \Leftrightarrow \Delta_r S^0(T) = 39,8 - 45,8 \ln(T)$$

$$\text{soit } \Delta_r S_{650}^0 = 39,8 - 45,8 \times \ln(650) \approx -256,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On en déduit alors :

$$\Delta_r G_{650}^0 = \Delta_r H_{650}^0 - 650 \Delta_r S_{650}^0 = -106,9 - 650 \times (-256,8 \cdot 10^{-3}) \approx 60,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 4
---	---	--

On calcule l'erreur relative commise lorsque l'on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\left| \frac{\Delta_r G_{650}^0 - \Delta_r G_{650}^0(\text{avec approximation d'Ellingham})}{\Delta_r G_{650}^0} \right| = \frac{60,0 - 53,0}{60,0} \approx 0,12.$$

Sur cet exemple, se placer dans l'approximation d'Ellingham revient à faire une erreur de 12 % sur l'enthalpie libre standard de réaction. Cette erreur demeure relativement faible compte tenu de l'écart important de température entre 650 K et 298 K.

La plupart du temps, on peut légitimement se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ; l'erreur commise étant, bien sûr, d'autant plus faible que la variation de température reste faible.

## 4

Pour calculer la constante d'équilibre thermodynamique connaissant  $\Delta_r G^0$ , il suffit de revenir à la définition :

$$\Delta_r G^0(T) + RT \ln(K^0(T)) = 0 \Leftrightarrow K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right).$$

Par définition de  $K^0(T)$  on a  $K^0(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$  :

– avec la valeur du 2.

$$\Delta_r G_{650}^0 = 53,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K_{650}^0 = \exp\left(\frac{-53,0 \cdot 10^3}{8,314 \times 650}\right) \approx 5,5 \cdot 10^{-5};$$

– avec la valeur du 3.

$$\Delta_r G_{650}^0 = 60,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow K_{650}^0 = \exp\left(\frac{-60,2 \cdot 10^3}{8,314 \times 650}\right) \approx 1,5 \cdot 10^{-5}.$$

L'écart peut paraître ici important puisqu'on trouve une valeur de  $K^0$  trois fois plus grande lorsque l'on se place dans l'approximation d'Ellingham.

Il faut cependant relativiser ce résultat ; avec de telles valeurs de  $K^0$  l'équilibre sera, quelle que soit la méthode de calcul utilisée, bien peu déplacé vers la droite.

## en conclusion

Les enthalpies standard de réaction, enthalpies libres standard de réaction, enthalpies standard de changement d'état s'expriment le plus souvent en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , les entropies standard de réaction, capacités calorifiques molaires à pression constante s'expriment le plus souvent en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  : attention donc à la concordance des unités dans les applications numériques !

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 5
---	---	--

### Exercice 3 : Vaporéformage du méthane (d'après Mines-Ponts)

**1**  $\text{H}_2(\text{g})$  est un corps pur simple dans son état standard de référence. Son enthalpie standard de formation est nulle à toute température.

Signalons que la réponse «  $\text{H}_2(\text{g})$  est dans son état standard » n'est pas satisfaisante. Quand on calcule une grandeur standard de réaction, toutes les espèces mises en jeu sont dans leur état standard. Cette réponse conduirait à  $\Delta_r H^0 = 0$  pour toutes les réactions !

**2**

Puisqu'on dispose des enthalpies standard de formation des différents composés, on peut appliquer directement la loi de Hess :  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ .

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 4\Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0 = -393 + 4 \times 0 - (-74) - 2 \times (-242) = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont indépendants de la température.

Se placer dans l'approximation d'Ellingham revient à négliger :

- le terme  $\left( \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \right) \times (T - T_0)$  devant  $\Delta_r H^0(T_0)$  dans l'expression de  $\Delta_r H^0(T)$  ;
- le terme  $\left( \sum_i \nu_i C_{p,i}^0 \right) \times \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$  devant  $\Delta_r S^0(T_0)$  dans l'expression de  $\Delta_r S^0(T)$ .

**3** La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de matière en phase gaz puisque  $\sum_i \nu_{i, \text{gaz}} = \underbrace{1}_{\text{CO}_2} + \underbrace{4}_{\text{H}_2} - \underbrace{1}_{\text{CH}_4} - \underbrace{2}_{\text{H}_2\text{O}} = +2$ .

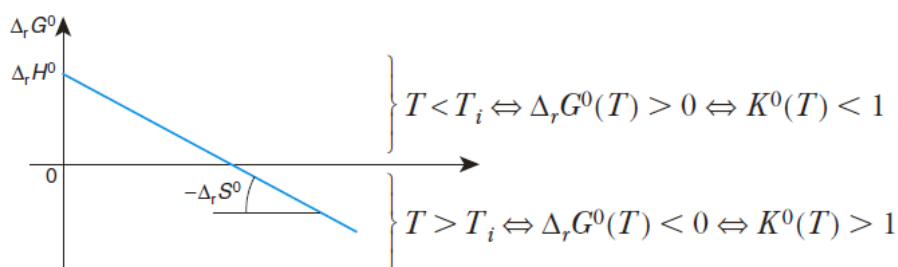
À cette augmentation du désordre au niveau du système, on peut associer une augmentation de l'entropie de ce dernier :  $\Delta_r S^0 > 0$ .

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut écrire :

$$\Delta_r G^0(T) = \underbrace{\Delta_r H_{298}^0}_{>0} - T \underbrace{\Delta_r S_{298}^0}_{>0}.$$

Avec les signes des enthalpies et entropies standard de réaction que nous venons de trouver, on conclut que  $\Delta_r G^0(T)$  est une fonction affine décroissante de la température.

Il existe une température  $T_i$  pour laquelle  $\Delta_r G^0(T_i) = 0$ .





TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 6
---	---	--

**4** Partant de  $n_0$  mole de méthane et de vapeur d'eau en quantité stœchiométrique, le tableau d'avancement s'écrit (puisque la transformation est totale  $\xi_{\max} = n_0$ ) :

	$\text{CH}_4$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}$	$= \text{CO}_2$	$+ 4 \text{H}_2$
État initial (en mol)	$n_0$	$2 n_0$	0	0
État final (en mol)	0	0	$n_0$	$4 n_0$

L'état initial EI du système correspond à  $\{n_0$  mole de  $\text{CH}_4 + 2n_0$  mole de  $\text{H}_2\text{O}\}$  à la température  $T_0$  sous la pression  $P = 35$  bars.

L'état final EF du système correspond à  $\{n_0$  mole de  $\text{CO}_2 + 4n_0$  mole de  $\text{H}_2\}$  à la température  $T_f$ , toujours sous la pression  $P = 35$  bars.

Le système évolue, entre l'état initial et l'état final :

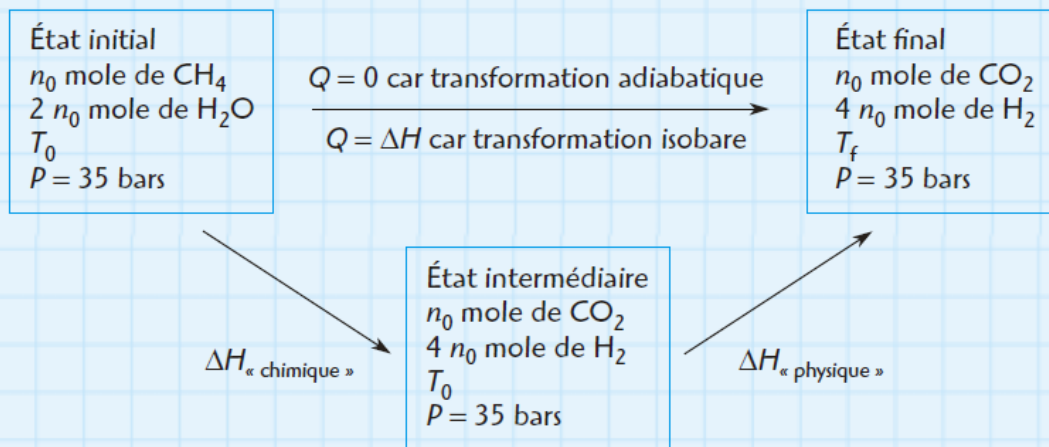
– à pression constante, ce qui permet d'écrire  $\Delta H_{\text{EI} \rightarrow \text{EF}} = Q$ , chaleur échangée lors de la transformation entre le système étudié et le milieu extérieur ;

– de façon adiabatique, ce qui permet d'écrire que  $Q = 0$ .

On retrouve ainsi que pour une transformation adiabatique monobare :  $\Delta H_{\text{EI} \rightarrow \text{EF}} = 0$ .

L'enthalpie étant une fonction d'état, le calcul de sa variation ne dépend pas du chemin suivi.

La transformation peut être décomposée en deux étapes :



On considère alors un état intermédiaire (fictif) Elnt correspondant aux produits de la réaction à la température  $T_0$ , c'est-à-dire à  $\{n_0$  mole de  $\text{CO}_2 + 4n_0$  mole de  $\text{H}_2\}$  à la température  $T_0$  sous la pression  $P = 35$  bars.

Dans ces conditions, la variation d'enthalpie du système au cours de cette première étape (à pression constante à la température  $T_0$ ) vaut :

$$\Delta H_{\text{EI} \rightarrow \text{Elnt}} = \Delta H_{\text{« chimique »}} = Q_p = \xi_{\max} \Delta_r H^0(T_0) = n_0 \Delta_r H^0(T_0).$$

Lors de la deuxième étape, les produits de la réaction sont portés de la température  $T_0$  à la température  $T_f$ . La capacité calorifique de l'ensemble du système vaut  $C = n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{p,m}(\text{H}_2)$  (puisque l'on ne tient pas compte de la capacité thermique du réacteur). On en déduit la variation d'enthalpie entre l'état intermédiaire et l'état final :

$$\Delta H_{\text{Elnt} \rightarrow \text{EF}} = \Delta H_{\text{« physique »}} = \int_{T_0}^{T_f} C dT = \int_{T_0}^{T_f} (n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{p,m}(\text{H}_2)) dT.$$

Si l'on suppose que les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température, cette expression devient :

$$\Delta H_{\text{Elnt} \rightarrow \text{EF}} = \Delta H_{\text{« physique »}} = C(T_f - T_0) = (n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{p,m}(\text{H}_2))(T_f - T_0).$$

Alors, on peut écrire :

$$\Delta H = 0 = \xi \Delta_r H^0(T_0) + C(T_f - T_0) = n_0 \Delta_r H^0(T_0) + (n_0 C_{p,m}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{p,m}(\text{H}_2))(T_f - T_0).$$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 7
---	---	--

La chaleur échangée lors de la réaction chimique à la température  $T_0$  vaut :

$$Q_p = \xi_{\max} \Delta_r H^0(T_0) = n_0 \Delta_r H^0(T_0).$$

La capacité calorifique du système, après réaction chimique, vaut :

$$C = n_0 C_{\text{pm}}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{\text{pm}}(\text{H}_2).$$

Pour la transformation adiabatique monobare, on a :

$$\Delta H = 0 = n_0 \Delta_r H^0 + (n_0 C_{\text{pm}}(\text{CO}_2) + 4n_0 C_{\text{pm}}(\text{H}_2))(T_f - T_0).$$

Soit, après avoir simplifié par  $n_0$  :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^0}{C_{\text{pm}}(\text{CO}) + 4C_{\text{pm}}(\text{H}_2)} = 298 - \frac{\overbrace{165 \cdot 10^3}^{\text{à convertir en J} \cdot \text{mol}^{-1}}}{45 + 4 \times 27} = -780 \text{ K} !!!$$

On ne peut pas, bien sûr, atteindre une telle température. Pour se maintenir dans un domaine de température raisonnable on pourrait évoquer l'existence de fuites thermiques et/ou une meilleure évaluation de la capacité thermique du système (on n'a pas tenu compte ici de la capacité thermique du réacteur par exemple). Sur un tel écart de température, considérer les  $C_p^0$  et  $\Delta_r H^0$  constants est, par ailleurs, certainement abusif.

### en conclusion

Lors de l'évolution adiabatique isobare d'un système siège d'une réaction chimique (d'avancement  $\xi$  et d'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ ) on note une variation de température  $T_f - T_0$  telle que :

$$\Delta H = 0 = \xi \Delta_r H^0(T_0) + C_{\text{système}}(T_f - T_0).$$

Bien souvent, la difficulté principale est la détermination de  $C_{\text{système}}$  (capacité thermique du système après réaction chimique). Pour ce faire, il est impératif de bien définir le système étudié.

### Exercice 4 : Oxydation de CO par l'eau à l'état gazeux (d'après Centrale)

1

Les enthalpies standard de formation des différents constituants intervenant dans l'équation de réaction étant données à 1 100 K, il suffit d'appliquer la loi de Hess.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g}))$$

L'état standard de référence de l'élément H est l'état standard de  $\text{H}_2(\text{g})$  quelle que soit la température, son enthalpie standard de formation est donc nulle à 1 100 K. C'est la raison pour laquelle l'énoncé de l'exercice n'en donne pas la valeur.

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0 = 0 + (-395,6) - (-248,2) - (-112,5) = -34,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 8
---	---	--

## 2

L'énoncé nous renseigne sur l'influence d'une augmentation de la température sur la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction, il faut utiliser la relation de Van't Hoff. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^0$  est indépendant de la température.

D'après la relation de Van't Hoff,  $\frac{d}{dT}(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$ .

Cette équation différentielle peut être intégrée comme une équation différentielle aux variables séparables :

$$d(\ln(K^0(T))) = +\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}dT \Leftrightarrow \int_T^{T+1} d(\ln(K^0(T))) = \int_T^{T+1} \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}dT$$

Or,  $\Delta_r H^0$  est indépendant de la température :

$$\text{donc } \int_T^{T+1} d(\ln(K^0(T))) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_T^{T+1} \frac{dT}{T^2} \Leftrightarrow [\ln(K^0(T))]_T^{T+1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[ -\frac{1}{T} \right]_T^{T+1}$$

$$\Leftrightarrow \ln(K^0(T+1)) - \ln(K^0(T)) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \left( -\frac{1}{T+1} \right) - \left( -\frac{1}{T} \right) \right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{(T+1)T} \right) \approx \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T^2} \right)$$

La dernière approximation se justifie par le fait que la valeur de  $T$  est grande devant 1.

Soit enfin,  $\Delta_r H^0 \approx RT^2 \ln\left(\frac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right)$ .

Pour l'application numérique, il suffit de traduire la variation de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique. La diminution devra être traduite par un signe – dans l'expression proposée.

$$K^0(T+1) - K^0(T) = -\frac{0,32}{100} K^0(T) \Leftrightarrow K^0(T+1) = K^0(T) \left( 1 - \frac{0,32}{100} \right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{K^0(T+1)}{K^0(T)}\right) = \ln\left(1 - \frac{0,32}{100}\right) \approx -\frac{0,32}{100}$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0 = 8,314 \times (1\,100)^2 \left( -\frac{0,32}{100} \right) = -32,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le résultat obtenu est en accord avec celui de la question précédente.

## 3

Dés lors que  $\Delta_r G^0(T)$  n'apparaît pas comme une fonction affine de la température (c'est-à-dire lorsque l'on ne se trouve plus dans l'approximation d'Ellingham), procéder par identification pour déterminer  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$  semble bien risqué.

On doit savoir que  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ . En passant aux grandeurs standard de réaction on obtient :

$$\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T).$$



TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 9
---	---	--

Puisque  $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$  on trouve :

$$\Delta_r S^0(T) = -\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -63,4 + 3,2\ln(T) + 3,2 = -60,2 + 3,2\ln(T).$$

L'application numérique à 1100 K donne :

$$\Delta_r S_{1100}^0 = -60,2 + 3,2\ln(1100) \approx -37,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Par ailleurs, on sait que  $\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}$ .

On en déduit  $\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{3,2}{T} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}$ , soit :

$$\Delta_r C_p^0 = 3,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (indépendant de la température)}.$$

Connaissant  $\Delta_r G^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$  on trouve :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T) &= \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T) \\ &= \underbrace{-38\,420 + 63,4T - 3,2T\ln(T)}_{\Delta_r G^0(T)} + T \underbrace{(-63,4 + 3,2 + 3,2\ln(T))}_{\Delta_r S^0(T)}, \end{aligned}$$

$$\text{soit } \Delta_r H^0(T) = -38\,420 + 3,2T.$$

On trouve alors  $\Delta_r H_{1100}^0 = -38\,420 + 3,2 \times 1\,100 \approx -34\,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$$\Delta_r H_{1100}^0 \approx -34,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### en conclusion

Penser à utiliser la relation de Van't Hoff quand on s'intéresse à l'influence de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique.

Lorsque l'on ne se trouve pas dans l'approximation d'Ellingham, la relation  $\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$  permet de déterminer l'expression de  $\Delta_r S^0(T)$ . On en déduit ensuite celle de  $\Delta_r H^0(T)$  :  $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r G^0(T) + T\Delta_r S^0(T)$ .

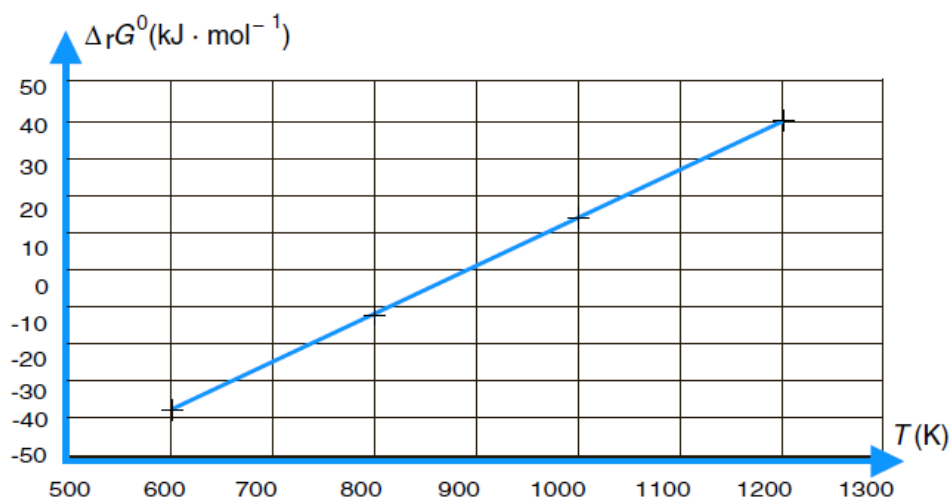
TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 10
---	---	---

### Exercice 5 : Procédé DEACON

1. Le tracé du graphe  $\Delta_r G^0 = f(T)$  montre que  $\Delta_r G^0$  est une droite affine dans l'intervalle de température [600 K ; 1 200 K]. Une régression linéaire permet d'obtenir les valeurs de  $A$  et  $B$  :

$A = -115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $A$  et  $\Delta_r G^0$  ont la même unité).  $B$  est le coefficient directeur de

la droite :  $B = \frac{d(\Delta_r G^0)}{dT} = 0,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



Par définition,  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$ . En identifiant avec  $\Delta_r G^0 = A + B \times T$ , on voit que  $A$  représente l'enthalpie standard de réaction :  $A = \Delta_r H^0 < 0$  (réaction exothermique) ;  $B$  est l'opposé de l'entropie standard de réaction de la réaction (1) :  $B = -\Delta_r S^0$ .

L'énoncé suppose implicitement que l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

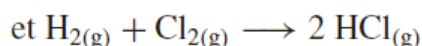
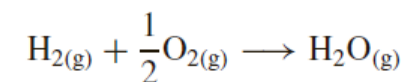
2. La constante d'équilibre  $K^0$  de la réaction (1) s'obtient à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \text{ donc } K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}.$$

À  $T = 750 \text{ K}$ , on calcule :  $\Delta_r G^0 = -115 + (750 \times 0,129) = -18,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le

calcul de la constante d'équilibre donne :  $K^0 = e^{\left(\frac{18,2 \times 10^3}{8,31 \times 750}\right)} = 18,5$ , à 750 K.

3.1. Les deux équations des réactions de formation sont :



TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 11
---	---	---

**3.2.** Le signe de l'entropie standard des deux réactions de formation dépend des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses dans chaque réaction.

$\Delta_r S_a^0 < 0$ , car il y a une diminution du nombre de moles des espèces gazeuses : la réaction diminue le désordre.

$\Delta_r S_b^0 \approx 0$ , car le nombre de moles des espèces gazeuses est identique : le désordre est pratiquement inchangé.

**3.3.** La question 1 rappelle que la pente de la droite  $\Delta_r G^0 = f(T)$  est l'opposé de l'entropie standard de réaction.

Puisque  $\Delta_r S_a^0 < 0$ , la pente de la droite  $\Delta_r G^0 = f(T)$  est positive, ce qui est le cas de la droite (1) ; **on peut donc associer la droite (1) à la réaction de formation de l'eau.**

Puisque  $\Delta_r S_b^0 \approx 0$ , alors  $\Delta_r G_b^0 \approx \text{constant}$ . C'est le cas de la droite (2) : **on peut donc associer à la réaction de formation du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$  la droite (2).**

**3.4.** En exprimant  $\Delta_r G^0$  de la réaction de Deacon à l'aide des enthalpies libres standard de formation  $\Delta_f G^0$  des constituants de la réaction, on a :

$$\Delta_r G^0 = [2 \times \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 2 \times \Delta_f G^0(\text{Cl}_{2(g)})] - [4 \times \Delta_f G^0(\text{HCl}_{(g)}) + \Delta_f G^0(\text{H}_{2(g)})]$$

$$\text{Or } \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = \Delta_r G_a^0 \text{ et } \Delta_f G^0(\text{HCl}_{(g)}) = \Delta_r G_b^0.$$

Comme  $\Delta_f G^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$  et  $\Delta_f G^0(\text{Cl}_{2(g)}) = 0$ , on a finalement :

$$\Delta_r G^0 = 2 \times \Delta_r G_a^0 - 4 \times \Delta_r G_b^0$$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 12
---	---	---

## Exercice 6 : À propos de la synthèse de l'ammoniac

1

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, l'activité du constituant  $M_i$  gazeux est le rapport de sa pression partielle  $P_i$  à la pression de référence  $P^0$  et  $P_i = x_i P$ .  
L'expression de l'affinité chimique de la réaction fait apparaître le quotient réactionnel. Les pressions partielles des produits sont au numérateur, celles des réactifs au dénominateur.  
Il ne faut pas oublier d'élever la pression partielle à la puissance du nombre stœchiométrique.

Par définition de l'affinité chimique,  $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln(Q_r)$ .

Ici,  $Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)^3}$ . En faisant intervenir les fractions molaires des différents constituants et la pression totale du système, on a  $Q_r = \frac{\left(\frac{x_{\text{NH}_3} P}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{x_{\text{N}_2} P}{P^0}\right)\left(\frac{x_{\text{H}_2} P}{P^0}\right)^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2 (P^0)^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3 P^2}$ .

Il vient donc :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left( \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3} \left( \frac{P^0}{P} \right)^2 \right)$$

2 a.

Dans le système international d'unités, l'enthalpie libre standard de réaction est exprimée en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , la température en K et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$$\text{A.N. : } \mathcal{A} = 1\,520 - 8,314 \times 450 \times \ln \left( \frac{(0,6)^2}{0,2(0,2)^3} \left( \frac{1}{1} \right)^2 \right);$$

$$\mathcal{A} = -18,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0, \quad \text{le système évolue dans le sens indirect.}$$

b.

L'évolution du système se fera dans le sens direct si l'affinité chimique du système est positive.

On cherche la valeur de la pression du système telle que  $\mathcal{A} > 0$ , les autres paramètres du système (température et composition) étant inchangés. On reprend l'expression de l'affinité chimique.

$$-\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left( \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3} \left( \frac{P^0}{P} \right)^2 \right) > 0 \Leftrightarrow -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left( \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2} (x_{\text{H}_2})^3} \right) + 2RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) > 0$$

Pour éviter des erreurs, il est conseillé ici d'abandonner les expressions littérales et de passer directement aux applications numériques.



TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 13
---	---	---

La température et la composition du système étant inchangées,

la valeur de  $-\Delta_r G^0(T) - RT \ln \left( \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2}(x_{\text{H}_2})^3} \right)$  a été calculée au **2 a.** et vaut  $-18\,740 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On cherche donc  $P$  telle que :

$$-18\,740 + 2 \times 8,314 \times 450 \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) > 0 \iff \frac{P}{P^0} > \exp \left( \frac{18\,740}{2 \times 8,314 \times 450} \right).$$

$$\text{A.N. : } P > 1 \exp \left( \frac{-18\,740}{2 \times 8,314 \times 450} \right) = \mathbf{12,2 \text{ bar}}.$$

Pour que le système évolue spontanément dans le sens direct, il faut se placer à une pression supérieure à 12,2 bar.

**3 a.**

Le sens d'évolution d'un système chimique est donné par le signe de l'affinité chimique de la réaction. Comme  $\mathcal{A} = RT \ln \left( \frac{K^0}{Q_r} \right)$ , la simple comparaison de la valeur du quotient réactionnel et de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique permet de déduire le sens d'évolution.

Si  $Q_r > K^0$ , le système évolue dans le sens indirect.

Si  $Q_r < K^0$ , le système évolue dans le sens direct.

Calculons la constante d'équilibre thermodynamique de cet équilibre.

D'après la définition de  $K^0$ ,  $K^0 = \exp \left( \frac{-\Delta_r G^0}{RT} \right)$ .

$$\text{A.N. : } K^0 = \exp \left( \frac{1\,520}{8,314 \times 450} \right); \mathbf{K^0 \approx 1,5}.$$

Pour calculer le quotient réactionnel, il faut calculer les pressions partielles des gaz dans le système étudié. La pression totale du système étant donnée, on va utiliser la relation  $P_i = x_i P$  où  $x_i$  représente la fraction molaire du gaz considéré :

$$x_i = \frac{\text{quantité de matière de } i \text{ dans la phase gaz}}{\text{quantité de matière totale dans la phase gaz}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot, gaz}}}.$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot, gaz}}}; \quad P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot, gaz}}} \quad \text{et} \quad P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot, gaz}}} \quad \text{avec} \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{N}_2}$$

$$\text{et } n_{\text{tot, gaz}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}. \text{ Il vient : } \begin{cases} P_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{20}{50} \times 2 = 0,80 \text{ bar} \\ P_{\text{NH}_3} = \frac{10}{50} \times 2 = 0,4 \text{ bar} \end{cases}.$$

$$\text{Or, } Q_r = \frac{\left( \frac{P_{\text{NH}_3}}{P^0} \right)^2}{\left( \frac{P_{\text{N}_2}}{P^0} \right) \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} \right)^3}. \text{ D'où } Q_r = \frac{0,4^2}{0,8^3 \times 0,8} \approx 0,4 < K^0.$$

Le système évolue dans le sens direct.

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 14
---	---	---

b.

Le calcul est le même que précédemment. La présence de l'argon, gaz qui n'intervient pas dans l'équation de réaction, modifie la quantité totale de gaz dans le milieu, donc les fractions molaires des différents constituants.

$$n_{\text{tot, gaz}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{Ar}} \begin{cases} P_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{20}{100} \times 2 = 0,40 \text{ bar} \\ P_{\text{NH}_3} = \frac{10}{100} \times 2 = 0,20 \text{ bar} \end{cases} \Leftrightarrow Q_r = \frac{0,2^2}{0,4^3 \times 0,4} \approx 1,6 > K^0.$$

Le système évolue dans le sens indirect.

4 a.

On commence par faire un tableau d'avancement faisant apparaître l'état initial du système et l'état du système après réaction. On appelle  $\xi$  l'avancement de la réaction.

L'état initial est constitué des seuls réactifs et le système est un système homogène gazeux, l'évolution du système se fait dans le sens direct.

On prend l'habitude de faire apparaître une colonne supplémentaire correspondant à la quantité totale de constituants gazeux dans le système (colonne total gaz).

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2(\text{g})$	=	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	$n_{\text{tot, gaz}}$
État initial (mol) :	1		3		0	4
État après réaction (mol) :	$1 - \xi$		$3 - 3\xi$		$2\xi$	$4 - 2\xi$

Le système étudié est un système homogène gazeux, l'état final sera un état d'équilibre chimique. Pour déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre chimique, il suffit d'écrire qu'à l'équilibre chimique  $Q_{r, \text{eq}} = K^0$ .

Ici, on opère à pression constante  $P$ , il faut exprimer le quotient réactionnel en fonction de la pression totale du système et des fractions molaires des différents constituants.

- Exprimons les pressions partielles des différentes espèces gazeuses :

$$P_{\text{N}_2} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} P; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} P \quad \text{et} \quad P_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} P.$$

- Exprimons le quotient réactionnel de la réaction :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)^3} \Leftrightarrow Q_r = \frac{\left(\frac{2\xi}{4 - 2\xi} \frac{P}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \frac{P}{P^0}\right)^3} \Leftrightarrow Q_r = \frac{\left(\frac{2\xi}{4 - 2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}\right)\left(\frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi}\right)^3 \left(\frac{P}{P^0}\right)^2}$$

$$\Leftrightarrow Q_r = \frac{(2\xi)^2(4 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(3 - 3\xi)^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2$$

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 15
---	---	---

À l'équilibre chimique,  $Q_r = K^0$  donc  $\frac{(2\xi)^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2 = K^0(T)$ .

On doit donc trouver  $\xi$  tel que :

$$\frac{16\xi^2(2-\xi)^2}{27(1-\xi)^4} \frac{1}{100} = 1,5 \Leftrightarrow \frac{\xi^2(2-\xi)^2}{(1-\xi)^4} = \frac{1,5 \times 100 \times 27}{16} \Leftrightarrow \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2} = \sqrt{\frac{1,5 \times 100 \times 27}{16}} = 15,9.$$

En résolvant l'équation du second degré en  $\xi$  :

$$16,9\xi^2 - 33,8\xi + 15,9 = 0 ; \xi \approx 0,75 \text{ mol.}$$

b.

Si on opère à volume constant  $V$ , il faut exprimer le quotient réactionnel en fonction du volume du réacteur et des quantités de matière des différents constituants en utilisant la loi des gaz parfaits. Pour le reste, le mode de résolution est inchangé.

Le quotient réactionnel a été exprimé en fonction de la pression totale dans la question précédente, on remplace  $P$  par  $\frac{n_T RT}{V} = (4-2\xi) \frac{RT}{V}$ ,

on obtient alors  $Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{RT}{VP^0}\right)^2 \Leftrightarrow Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{VP^0}{RT}\right)^2$ .

À l'équilibre chimique,  $Q_r = K^0$  donc  $\frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{VP^0}{RT}\right)^2 = K^0$ .

Si le quotient réactionnel n'a pas été exprimé en fonction de la pression totale, on utilise la loi des gaz parfaits pour exprimer les pressions partielles :

$$P_{N_2} = (1-\xi) \frac{RT}{V} ; P_{H_2} = (3-3\xi) \frac{RT}{V} \text{ et } P_{NH_3} = 2\xi \frac{RT}{V}.$$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3} \Leftrightarrow Q_r = \frac{\left(2\xi \frac{RT}{VP^0}\right)^2}{\left((1-\xi) \frac{RT}{VP^0}\right)\left((3-3\xi) \frac{RT}{VP^0}\right)^3} \Leftrightarrow Q_r = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{RT}{VP^0}\right)^2.$$

On doit résoudre cette équation pour trouver la valeur de  $\xi$ .

Attention aux unités : dans le système international d'unités,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . La température doit être exprimée en K, la pression en Pa et le volume en  $\text{m}^3$ .

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 16
---	---	---

A.N. : on doit donc trouver  $\xi$  tel que

$$\frac{4\xi^2}{27(1-\xi)^4} \left( \frac{\overbrace{10^5}^{\text{en Pascal}} \cdot \overbrace{50 \cdot 10^{-3}}^{\text{m}^3}}{8,314 \times 450} \right)^2 = 1,5 \Leftrightarrow \frac{4\xi^2}{27(1-\xi)^4} (1,3)^2 = 1,5 \Leftrightarrow \frac{\xi^2}{(1-\xi)^4} = 5,7$$

$$\Leftrightarrow \frac{\xi}{(1-\xi)^2} = 2,4.$$

Soit, en résolvant l'équation du second degré en  $\xi$  :

$$2,4\xi^2 - 5,8\xi + 2,4 = 0; \xi \approx 0,52 \text{ mol.}$$

La pression totale dans le réacteur se calcule en utilisant la loi des gaz parfaits.

Calculons la pression dans le réacteur :

$$P = (4 - 2\xi) \frac{RT}{V} = 2,96 \frac{8,314 \times 450}{50 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P = 2,2 \text{ bar.}$$

### en conclusion

Pour déterminer l'état du système faisant intervenir des gaz à l'équilibre chimique :

- Faire un tableau d'avancement
- Exprimer le quotient réactionnel après réaction : les pressions partielles des gaz seront exprimées en fonction des fractions molaires et de la pression totale du système si la transformation se fait à pression constante ; en utilisant la loi des gaz parfaits si la transformation se fait à volume constant.
- Écrire qu'à l'équilibre chimique  $Q_r = K^0$ .



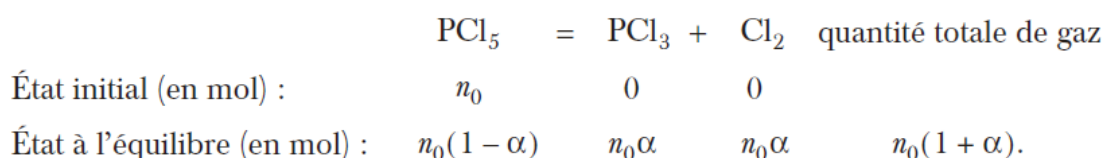
TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 17
---	---	---

### Exercice 7 : Dissociation du pentachlorure de phosphore à l'état gazeux

Le système étudié est un système homogène en phase gaz, l'évolution se fait forcément dans le sens direct et l'état final sera un état d'équilibre chimique.

**1 a.**

Le coefficient de dissociation ou taux de dissociation de  $\text{PCl}_5$ , noté  $\alpha$  correspond au quotient la quantité de matière en  $\text{PCl}_5$  dissocié par la quantité de matière initiale en  $\text{PCl}_5$ . C'est cette variable qu'il convient de faire intervenir dans le tableau d'avancement de la réaction quand l'équation de réaction ne fait intervenir qu'un seul réactif ou quand les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.



La densité du mélange gazeux correspond, par définition, au rapport de la masse d'un certain volume du mélange sur la masse d'un égal volume d'air. Ici, pour  $n_0(1 + \alpha)$  mole de gaz, on a :

$$d = \frac{n_0(1 - \alpha)M_{\text{PCl}_5} + n_0\alpha M_{\text{PCl}_3} + n_0\alpha M_{\text{Cl}_2}}{n_0(1 + \alpha)29} = \frac{n_0(1 - \alpha)M_{\text{PCl}_5} + n_0\alpha(M_{\text{PCl}_3} + M_{\text{Cl}_2})}{n_0(1 + \alpha)29}$$

Or,  $M_{\text{PCl}_3} + M_{\text{Cl}_2} = M_{\text{PCl}_5}$ . Il vient  $d = \frac{M_{\text{PCl}_5}}{(1 + \alpha)29,0}$

A.N. :  $\alpha = 0,56$ .

**b.**

À l'équilibre chimique, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre thermodynamique. Le système étant un système homogène gazeux et la pression totale du système étant connue, le quotient réactionnel est exprimé en fonction du taux de dissociation et de la pression totale du système.

$$Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{PCl}_3}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{PCl}_5}}{P^0}\right)} = \frac{P_{\text{PCl}_3}P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}P^0} \text{ or } P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0\alpha P}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{\alpha P}{(1 + \alpha)}$$

et  $P_{\text{PCl}_5} = \frac{n_0(1 - \alpha)P}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{(1 - \alpha)P}{(1 + \alpha)}$ . Il vient

$$Q_r = \frac{\left(\frac{\alpha P}{(1 + \alpha)P^0}\right)^2}{\left(\frac{(1 - \alpha)P}{(1 + \alpha)P^0}\right)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{P^0}$$

À l'équilibre chimique,  $Q_r = K^0$ .

A.N. : sous  $P = 1 \text{ bar}$  :  $K^0 = 0,45$ .

TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 18
---	---	---

c.

La constante d'équilibre est inchangée car la température est inchangée. Mais, modifier la pression totale change la valeur du quotient réactionnel : le système n'est plus à l'équilibre chimique et évolue vers un nouvel état d'équilibre chimique.

Notons  $\alpha'$ , le nouveau taux de dissociation à l'équilibre.

À l'équilibre chimique,  $Q_r = K^0$ .

$$Q_r = \frac{\alpha'^2 P'}{1 - \alpha'^2 P^0} = K^0 \Leftrightarrow \alpha'^2 \left( 1 + \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)} \right) = \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)} \Leftrightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{\frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)}}{1 + \frac{K^0}{\left(\frac{P'}{P^0}\right)}}}$$

$$\text{A.N. : } \alpha' = \sqrt{\frac{2,24}{1 + 2,24}}, \quad \alpha' = 0,83.$$

Si la pression totale diminue, la valeur du quotient réactionnel diminue aussi. Le système évolue donc dans le sens direct. Il est normal de trouver un taux de dissociation plus grand que dans le **1a**.

## 2

Comme on introduit le réactif mais aussi un des produits de la réaction, le taux de dissociation n'est plus une variable adaptée, il faut utiliser la variable  $\xi$  avancement de la réaction. Le système étant homogène gazeux, l'évolution se fait dans le sens direct jusqu'à obtention d'un état d'équilibre chimique.

	$\text{PCl}_5$	=	$\text{PCl}_3$	+	$\text{Cl}_2$	quantité totale de gaz
État initial (en mol) :	0,50		0,50		0	
État à l'équilibre (en mol) :	$0,50 - \xi$		$0,50 + \xi$		$\xi$	$1 + \xi$

Exprimons les pressions partielles de chacun des constituants :

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{0,50 - \xi}{1,00 + \xi} P; \quad P_{\text{PCl}_3} = \frac{0,50 + \xi}{1,00 + \xi} P; \quad P_{\text{Cl}_2} = \frac{\xi}{1,00 + \xi} P.$$

Donc

$$Q_r = \frac{(0,50 + \xi)\xi}{(0,50 - \xi)(1,00 + \xi)} \frac{P}{P^0} = K^0 \Leftrightarrow (1,00 + K^0)\xi^2 + 0,50(1,00 + K^0)\xi - 0,50K^0 = 0.$$

$$\text{A.N. : } \xi = 0,22 \text{ mol.}$$

$$\text{D'où } n_{\text{PCl}_5} = 0,28 \text{ mol}; \quad n_{\text{PCl}_3} = 0,72 \text{ mol}; \quad n_{\text{Cl}_2} = 0,22 \text{ mol.}$$

### en conclusion

Pour un système faisant intervenir des gaz, penser à faire apparaître dans le tableau d'avancement une colonne correspondant à la quantité totale de gaz. Cette quantité de matière intervient dans l'expression du quotient réactionnel en fonction de la pression totale du système.

Pour un système homogène gazeux, l'état final est forcément un état d'équilibre chimique.