

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

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

Soit la réaction d'équation : $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$

$$\Delta_r H^0(298K) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

a) Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K ;

b) Déterminer celle à 1 000 K de trois façon différentes.

Données à 25°C en $J.K^{-1}.mol^{-1}$:

	$O_2(g)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$
S_m^0	205,0	130,6	188,7
C_{pm}^0	31,2	28,3	33,6

Les capacités thermiques standard molaires seront supposées constantes par rapport à la température.

Exercice 2 : Synthèse du méthanol

La réaction de synthèse industrielle du méthanol, en présence d'un catalyseur, est modélisée par l'équation de réaction : $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$

1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 298 K.

2. En supposant l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 650 K.

3. Exprimer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction en fonction de la température. Calculer leurs valeurs à 650 K ainsi que celle de l'enthalpie libre standard de réaction. Conclure.

4. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° à 650 K dans le cas du 2. et du 3. Conclure.

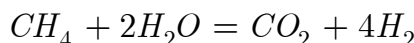
On donne à 298 K :

	$CO(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$
$S_m^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	197,7	130,7	238,0
$C_{pm}^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	28,6	27,8	38,4
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-110,5	0	-201,2

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

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

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800 °C sous une pression de 35 bars, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



Dans les conditions opératoires, tous les constituants sont sous forme gazeuse.

On donne les enthalpies standard de formation suivantes à 298 K :

	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-74	-242	-393	0

1. Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?
2. Calculer à $T = 298 K$ la valeur de l'enthalpie standard de réaction attachée à l'équation de réaction du vaporéformage. Quelle approximation faut-il faire pour considérer que sa valeur ne dépend pas de la température ?
3. Quel est le signe de l'entropie standard de réaction attachée à l'équation de réaction du vaporéformage ? Justifier qualitativement la réponse. En déduire, dans le cadre de l'approximation indiquée à la question 2, qu'il existe une température d'inversion.

Remarque : la valeur de cette température d'inversion est de l'ordre de 630 °C.

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

- la transformation est effectuée dans une enceinte fermée parfaitement adiabatique, à pression constante $P = 35 bar$, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stœchiométriques ;
- on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier les calculs, les capacités thermiques molaires isobares $C_{pm}(CO_2)$ et $C_{pm}(H_2)$ sont prises constantes dans l'intervalle de température considéré.

On prendra : $C_{pm}^0(CO_2) = 45 J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $C_{pm}^0(H_2) = 27 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

4. Calculer la valeur approximative de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses.
Commenter.

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

L'oxydation du monoxyde de carbone par l'eau en phase gazeuse est modélisée par l'équation de réaction : $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$

1. Calculer $\Delta_r H^0$ à 1 100 K à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

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

On donne à 1 100 K :

	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-112,5	-395,6	-248,2

La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1 100 K.

2. En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie standard de réaction à 1 100 K. Comparer à la valeur obtenue à la question précédente.

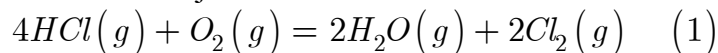
3. Lorsque l'on ne se place plus dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température vaut :

$$\Delta_r G^0(T) = -38420 + 63,4T - 3,2T \ln T \quad (\text{avec } T \text{ en K et en J.mol}^{-1}).$$

Calculer, dans l'ordre qui vous convient le mieux $\Delta_r H^0(1100)$, $\Delta_r S^0(1100)$ et $\Delta_r C_p^0(1100)$.

Exercice 5 : Procédé DEACON

Il s'agit d'un procédé de fabrication du dichlore par oxydation catalytique du chlorure d'hydrogène. La réaction mise en jeu est :



Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction (1) à différentes températures.

$T(K)$	600	800	1000	1200
$\Delta_r G^0 (kJ.mol^{-1})$	-37,5	-11,8	13,9	39,7

L'enthalpie libre standard de la réaction (1) vérifie la relation suivante :

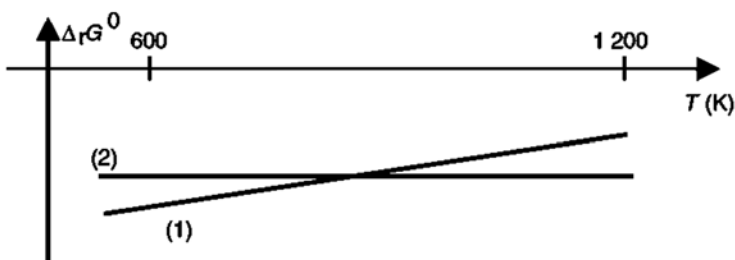
$$\Delta_r G^0(T) = A + BT$$

(T en Kelvin), A et B étant deux grandeurs constantes.

1. Calculez A et B et précisez leur unité. Indiquez le nom des grandeurs A et B .

2. Précisez la formule littérale donnant la constante K^0 de la réaction (1) en fonction de la température T . Calculer K^0 à 750 K.

3. La figure ci-dessous reproduit deux droites (1) et (2) représentant la variation de l'enthalpie libre standard de formation de l'eau $\Delta_r G_a^0$ et celle du chlorure d'hydrogène $\Delta_r G_b^0$ en phase gazeuse en fonction de la température. Chaque réaction met en jeu une mole de dihydrogène.



3.1. Écrivez les équations des réactions de formation considérées.

3.2. Précisez le signe de l'entropie standard de chaque réaction $\Delta_r S_a^0$ et $\Delta_r S_b^0$.

3.3. Associez à chaque réaction de formation une droite du document. Justifiez.

<p style="text-align: center;">TD THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE</p>	<p style="text-align: center;">TD 3: ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET EQUILIBRE CHIMIQUE</p>	<p>Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 4</p>
---	--	--

3.4. Déterminez la relation entre l'enthalpie libre standard de la réaction de Deacon, $\Delta_r G_a^0$ et $\Delta_r G_b^0$.

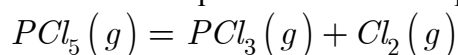
Exercice 6 : À propos de la synthèse de l'ammoniac

Soit le système homogène dont la transformation chimique peut être modélisée par l'équation de réaction : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

1. Exprimer l'affinité chimique de la réaction définie par $\mathcal{A} = -\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^0(T)$, de la température, de la pression totale du système P et des fractions molaires des gaz.
2. À 450 K, $\Delta_r G^0(450) = -1,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - a. Sous $P = p^0 = 1 \text{ bar}$, dans quel sens évolue le système si $x_{NH_3} = 0,6$ et $x_{N_2} = x_{H_2} = 0,2$?
 - b. La température étant maintenue constante et égale à 450 K, à quelle pression faudrait-il se placer pour que le système évolue dans le sens direct ?
3. On introduit, dans une enceinte maintenue à $T = 450 \text{ K}$ et $P = 2 \text{ bars}$, 20 moles de H_2 , 20 moles de N_2 et 10 moles de NH_3 .
 - a. Dans quel sens évolue le système ?
 - b. Même question, si P et T étant maintenues constantes, on introduit 50 moles d'argon ? L'argon est un gaz inerte.
4. On introduit 1,0 mole de N_2 et 3,0 moles de H_2 . Quel est l'avancement à l'équilibre, toujours à 450 K :
 - a. sous une pression constante de 10 bars ;
 - b. dans un réacteur de volume constant de 50 L. Calculer alors la valeur de la pression dans le réacteur.

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

Sous l'action de la chaleur, le pentachlorure de phosphore se dissocie en dichlore et en trichlorure de phosphore. La transformation peut être modélisée par l'équation de réaction :



À la température $T = 500 \text{ K}$ et sous $P = P^0$, la densité par rapport à l'air du mélange gazeux obtenu quand l'équilibre est réalisé vaut 4,62. Les masses molaires atomiques de Cl et P valent respectivement 35,5 et 31,0 g.mol^{-1} , la masse molaire de l'air est de 29,0 g.mol^{-1} .

1. Déterminer :
 - a. le coefficient de dissociation de PCl_5 dans ces conditions de température et de pression ;
 - b. la constante d'équilibre de la réaction ;
 - c. le coefficient de dissociation du pentachlorure de phosphore à la même température, mais sous une pression de 0,2 bar.
2. Quelle est la composition du mélange gazeux obtenu sous $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ et à 500K, lorsqu'on part d'un mélange contenant 0,50 mol de PCl_5 et 0,50 mol de PCl_3 ?