

2023/2024

Thème : Bilans d'entropie, grandeurs de réaction, loi de Van't Hoff, équilibre chimique et déplacement

APPLICATIONS DIRECTES :**1. Variation élémentaire d'entropie**

Exprimer la variation élémentaire d'entropie pour une transformation adiabatique, pour une transformation adiabatique et réversible, pour une transformation isochore.

2. Manipulations des lois de Laplace

Un gaz parfait évolue selon une transformation adiabatique et réversible (isentropique) qui permet d'appliquer la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{const}$.

Dans les relations suivantes, exprimer x en fonction de γ .

$TV^x = \text{const}$; $PT^x = \text{const}$; $P^xT = \text{const}$; $P^\gamma T^x = \text{const}$; $P^x T^\gamma = \text{const}$

3. Calcul de l'entropie créée

On chauffe à volume constant 1 mol de vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait de la pression initiale $P_i = 1 \text{ bar}$, de $T_i = 120^\circ\text{C}$, en la plaçant en contact avec un thermostat de température $T_{th} = 200^\circ\text{C}$. $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- Quelle est la température finale de la vapeur d'eau ?
- Déterminer la pression finale.
- Appliquer à la vapeur d'eau les premier et deuxième principes.
- Calculer l'entropie échangée au cours de la transformation.
- Montrer que $dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{P}{T}dV$ pour un gaz parfait. En déduire que pour la transformation précédente $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_{th}}{T_i}\right)$. AN.
- En déduire la valeur de l'entropie créée. Conclure.

4. Vaporisation de l'eau à pression constante

On chauffe une masse $m = 1,00 \text{ kg}$ d'eau sous une pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$ de $T_i = 80,0^\circ\text{C}$ à $T_f = 120,0^\circ\text{C}$.

capacités thermiques massiques $c_{\text{eau(l)}} = 4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $c_{P,\text{vapeur}} = 2010 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

enthalpie massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 2257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

- Déterminer le transfert thermique reçu par l'eau au cours de la transformation.
- Déterminer la valeur de l'entropie massique de vaporisation.

Pour une transformation isobare, la variation d'entropie due à l'échauffement s'écrit $dS = mc_p \frac{dT}{T}$

- En déduire la variation d'entropie de l'eau au cours de la transformation

5. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$

Considérons la réaction d'équation-bilan : $\text{Mg} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{MgO}$

	Mg	O _{2(g)}	MgO
température de fusion (°C)	650		2850
température de vaporisation (°C)	1090		
$\Delta_f H^\circ_{(298)}$ (kJ.mol ⁻¹)			-601,7
$S^\circ_{m(298)}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	32,7	205	26,9

a. A l'aide des données des tables thermodynamiques, compléter le tableau suivant :

	Mg (s)	Mg (s)	Mg (s)	O ₂ (g)	MgO (s)	MgO (l)
$\Delta_f H^\circ_{(298)}$ (kJ.mol ⁻¹)						
$S^\circ_{m(298)}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)						

Afin de déterminer les grandeurs manquantes on donne l'enthalpie de fusion du magnésium, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Mg}) = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ainsi que l'enthalpie de fusion de l'oxyde de magnésium, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{MgO}) = 74,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- b. Compléter le tableau.
 c. Pour 4 intervalles de température entre 0°C et 3000°C , que l'on précisera, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, et remplir le tableau suivant :

Intervalle de T				
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)				
$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)				

- d. Que signifie se placer dans l'approximation d'Ellingham ?
 e. Pour chaque intervalle, exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température. AN pour chaque température de changement d'état. Conclure par rapport à la continuité de la fonction.
 f. Tracer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T.

6. Synthèse du méthanol

Soit la réaction en phase gazeuse, de synthèse du méthanol : $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$

La réaction se fait à $\theta = 309^\circ\text{C}$, sous $P = 167 \text{ bar}$, à partir d'une mole de CO et de 2 moles de H₂.

On atteint un état d'équilibre.

- Effectuer un bilan de matière, sans omettre la quantité de matière gazeuse totale.
- Etablir l'expression donnant $K^\circ(T)$ en fonction des activités, puis en fonctions des pressions partielles.
- Exprimer la pression partielle de chaque constituant du mélange à l'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$ et P.
- Exprimer K° en fonction de $\xi_{\text{éq}}$ et P.
- AN : $\xi_{\text{éq}} = 0,50 \text{ mol}$, calculer numériquement K° .

	NH ₄ ⁺	NH ₃	H ⁺
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 132,5	- 80,3	0
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

6. Détermination d'une constante d'acidité

a) Rappeler l'expression de la constante d'acidité K_A du couple NH₄⁺ / NH₃ ainsi que la réaction chimique à laquelle correspond K_A .

- b) Uniquement à l'aide des données du tableau calculer l'enthalpie libre standard de la réaction précédente à 25°C .
 c) En déduire le K_A , puis calculer le pKa à 25°C , du couple NH₄⁺ / NH₃.
 d) En déduire le coefficient de dissociation α de $[\text{NH}_4^+]_0 = c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis le pH de la solution.

7. Dégradation thermique d'un enzyme

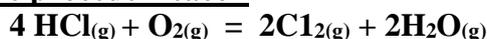
On envisage la dégradation thermique d'un enzyme naturel EN représenté par la réaction chimique en solution aqueuse : $\text{EN} = \text{ED}$ (enzyme dégradé)

A $\theta = 44^\circ\text{C}$ il reste 50% d'EN ; à $\theta = 48^\circ\text{C}$ 20% d'EN lorsque l'équilibre chimique est atteint.

- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , coefficient de dissociation de l'enzyme naturel. Calculer K° aux deux températures.
- Enoncer la loi de Van't Hoff. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Calculer $\Delta_r H^\circ$. Dans quel sens une augmentation de température déplace-t-elle l'équilibre ?

EXERCICES :

I. Obtention du dichlore par le procédé Deacon



Données : - Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- Constante d'équilibre de la réaction de Deacon à 500K : $K^\circ(500) = 14,4 \cdot 10^4$

- Enthalpie standard de la réaction : $\Delta_r H^\circ = - 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.

- Capacités thermiques molaires standard isobares, supposées indépendantes de la température

composé (i)	HCl (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)
C _P ^o _i (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,1	29,4	29,1

1) Calculer à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$. Comment évolue cette grandeur si on se place dans l'approximation d'Ellingham ?

On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les réactifs en proportions stœchiométriques, où le dioxygène provient de l'air.

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante $P = P^\circ = 1$ bar. La température varie pendant la réaction. On note T_i la température initiale des réactifs, T_f la température finale du système à l'équilibre et $\Delta T = T_f - T_i$ la variation de température.

3) Déterminer, dans l'état d'équilibre final à la température T_f , la quantité de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore, défini par le rapport de la quantité finale de Cl₂ sur la quantité initiale de HCl, doit être de 60%.

4) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à la température finale T_f .

5) On note $K^\circ(T_0)$ la valeur de la constante d'équilibre K° à $T_0 = 500$ K et $K^\circ(T_f)$ la valeur de la constante d'équilibre à T_f . Déterminer la valeur de T_f .

6) Que vaut la variation d'enthalpie ΔH du mélange entre l'état initial et l'état final ? Justifier.

II. Synthèse de l'éthylène glycol

L'éthylène glycol est surtout utilisé comme composé antigel ou liquide de transfert de chaleur que ce soit pour les radiateurs d'automobiles, les systèmes de refroidissement tels que les tapis glaciers ou le dégivrage des avions.

L'éthylène glycol est un liquide incolore, inodore et relativement peu volatil. Il est complètement miscible avec l'eau.

L'éthylène glycol (formule brute C₂H₆O₂) s'obtient traditionnellement par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène (formule brute C₂H₄O) en présence d'un grand excès d'eau selon la réaction :



Cette réaction est catalysée.

Elle s'effectue à la température $T_1 = 400$ K et sous une pression $P = 15,0$ bar.

Le rendement de cette réaction peut atteindre 90 %.

À $T_1 = 400$ K, la constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1 = 2,0 \cdot 10^4$.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de différentes espèces chimiques (supposées indépendantes de la température et de la pression) :

Espèce chimique	C ₂ H ₄ O ⁽¹⁾ (g)	H ₂ O (g)	C ₂ H ₆ O ₂ (g)	C ₂ H ₆ O ₂ (l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 51,0	- 285	- 392	- 460

- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. Est-elle endothermique ou exothermique ?
- Quel est le sens de variation de la constante d'équilibre en fonction de la température ?
- On réalise cette réaction à une température T_2 supérieure à T_1 . Déterminer l'expression de la nouvelle constante d'équilibre notée K_2 en fonction de K_1 , des températures T_1 et T_2 , de l'enthalpie standard de réaction et de la constante des gaz parfaits. AN $T_2 = 800$ K, commenter le résultat obtenu.
- Pour la synthèse de l'éthylène glycol, les industriels ont choisi :
 - de fixer la température à $T_1 = 400$ K,
 - de fixer la pression à $P = 15,0$ bar,
 - d'ajouter un catalyseur,
 - de travailler en présence d'un grand excès d'eau.

Analyser et discuter ces quatre choix faits par les industriels pour la synthèse de l'éthylène glycol.

III. Equilibres acido-basiques en solution

Données à 25 °C : Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple BH^+ / B , B étant le 2-aminoéthanol : $K_A = 10^{-9,5}$

On envisage le traitement de la quantité de chlorure d'hydrogène rejeté par les industries organiques qui n'est pas convertie en dichlore. Le chlorure d'hydrogène présent dans les gaz s'échappant des réacteurs est un gaz acide neutralisé dans des solutions de lavage basiques. On étudie la neutralisation du chlorure d'hydrogène contenu dans l'effluent gazeux d'un réacteur par une solution de lavage contenant du 2-aminoéthanol $HO-CH_2-CH_2-NH_2$, base faible notée B, de concentration initiale $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Calculer le pH de la solution de lavage au départ.
- Écrire la réaction entre l'acide chlorhydrique dissous ($H_3O^+ + Cl^-$) et la base B. Calculer sa constante d'équilibre.
- Calculer le nombre de moles noté n_1 et le volume noté V_1 de chlorure d'hydrogène HCl gazeux (volume mesuré à 25°C sous 1 bar) qui peut être neutralisé avec 1 m³ de la solution de lavage.
- Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution de ce volume V_1 de HCl dans 1 m³ de la solution de base, sans variation notable du volume de la solution.

IV. Purification chimique du silicium

La purification est basée sur l'oxydation, à 573 K, sous pression atmosphérique, du silicium impur par le dichlore (très pur) : $Si_{(s)} + 2 Cl_{2(g)} = SiCl_{4(g)}$ (R5),

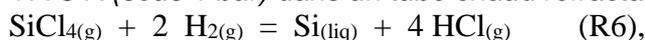
réaction pour laquelle les tables fournissent : $\Delta_r G_5^\circ(T) = -657700 + 136 T$ (J.mol⁻¹), entre 330 K et 1680 K.

- Déterminer la variance de cet équilibre.
- Calculer la constante d'équilibre K_5 de cette réaction à 573 K. La réaction est-elle totale ?
Les impuretés (telles que P, As, ... ou Al, Fe, B, Ga, In, ...) présentes dans le silicium de départ, peuvent être inertes vis à vis du dichlore (cas de Al et Fe), ou donner des chlorures qui passent en phase gazeuse. Le tableau ci-dessous fournit les températures d'ébullition de $SiCl_4$ et de quelques chlorures :

chlorure	$SiCl_4$	PCl_5	$AsCl_5$	BCl_3	$GaCl_3$	$InCl_3$
T_E (K) ($P^\circ=1\text{bar}$)	330	435	403	286	474	873

- Proposer une technique chimique simple permettant d'éliminer la plupart des impuretés présentes (justifier votre réponse).

La régénération du silicium liquide est réalisée par réduction de $SiCl_4$ par le dihydrogène gazeux à 1773 K (sous 1 bar) dans un tube chaud réfractaire :



réaction pour laquelle : $\Delta_r G_6^\circ(T) = 334500 - 204 T$ (J.mol⁻¹) pour $T > 1683$ K.

- Justifier le choix de cette température élevée et calculer l'enthalpie libre standard à 1773 K. La réaction est-elle totale à cette température ?
- Pourquoi est-il judicieux de réaliser cette réaction sous pression réduite ?

IV. Craquage du propène :

On a relevé les enthalpies et les entropies standard de formation du propane C_3H_8 et du propène C_3H_6 à 25°C :

$$\Delta_f H^\circ(C_3H_8) = -103,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f S^\circ(C_3H_8) = -269 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(C_3H_6) = 20,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f S^\circ(C_3H_6) = -142 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Calculer la constante d'équilibre de la réaction de craquage : $C_3H_{8(g)} = C_3H_{6(g)} + H_{2(g)}$ à 25°C. Qu'en conclure sur les possibilités de réaliser cette réaction ?
- On veut convertir du propane en propène sous pression atmosphérique avec un taux de conversion de 0,9. Quelle devrait-être la valeur de la constante d'équilibre ?
- Déterminer la température d'inversion de l'équilibre. A quelle température faut-il travailler pour obtenir un taux de conversion de 0,9 ?