

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, pour une transformation isobare réversible.

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 .

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

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

$T_{th} = 200^\circ\text{C}$. $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. On donne pour l'eau $\gamma = 1,3$.

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

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 : $\text{Mg} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{MgO}$

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

	Mg (s)	Mg (l)	Mg (g)	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, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Mg}) = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

l'enthalpie de fusion de l'oxyde de magnésium, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{MgO}) = 77,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

ainsi que les températures de fusion et de vaporisation :

	Mg	O _{2(g)}	MgO
température de fusion (°C)	650		2850
température de vaporisation (°C)	1 090		

- b. Compléter le tableau précédent.
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 (°C) (K)							
état de la matière	Mg	MgO	Mg	MgO	Mg	MgO	Mg MgO
$\Delta_r H^\circ$ (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 $P = 167$ 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 ξ_{eq} et P.
- Exprimer K° en fonction de ξ_{eq} et P.
- AN : $\xi_{\text{eq}} = 0,50$ mol, calculer numériquement K° .

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

7. 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 NH₄⁺ pour une concentration initiale $c_0 = 0,10$ mol.L⁻¹ puis le pH de la solution.

8. 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. Conversion du méthane

La réaction en phase gazeuse est $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$. On détermine expérimentalement la constante d'équilibre pour différentes températures :

T (K)	700	800	900	1 000	1 200
K°	0,003	0,03	0,77	12,2	760

a) En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, montrer que $\ln K^\circ$ et $1/T$ sont reliés par une relation affine.

b) Effectuer à la calculatrice une régression linéaire pour déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. Ecrire le script python qui réalise la même opération. Calculer la température d'inversion, telle que l'enthalpie libre standard de réaction est nulle.

On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Soit P la pression totale du mélange.

c) Exprimer K° en fonction de α et P si l'on part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O .

d) Comment évolue l'équilibre si on lui fait subir une augmentation de pression ?

e) A $T = 1\,000\text{ K}$, calculer P pour $\alpha = 0,4$ puis $\alpha = 0,8$. Conclusion.

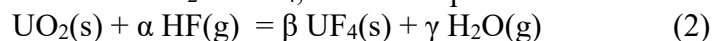
f) A quelle température faudrait-il opérer pour avoir $\alpha = 99\%$ sous $P = 1\text{ bar}$ si l'on part d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O .

II. Hydrofluoration de l'oxyde d'uranium par HF(g)

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$:

	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-1 084	-1 921	-268,7	-241,9

On s'intéresse à la conversion de UO_2 en UF_4 , modélisée par la réaction chimique d'équation :



La constante d'équilibre standard associée à l'équation 2 vaut :

$$K^\circ(T=1000) = 9,0 \cdot 10^2 \text{ à } T = 1\,000\text{ K}.$$

1. Ajuster les nombres stœchiométriques α , β et γ .
2. À l'aide des données fournies, calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ associées à l'équation 2. Commenter ces deux valeurs.

On suppose dans la suite ces deux grandeurs indépendantes de la température.

3. Exprimer la constante d'équilibre standard $K^\circ(T)$ à la température T puis calculer sa valeur pour $T = 650\text{ K}$.
4. On désire déplacer l'état d'équilibre vers la formation de $\text{UF}_4(s)$. En justifiant rigoureusement, indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température et la pression totale ou encore diluer le gaz par un gaz inerte.
5. On se place à $P = P^\circ = 1,0\text{ bar}$ et $T = 650\text{ K}$. Calculer les fractions molaires des constituants physico-chimiques en phase gazeuse à l'équilibre.

III. Procédé de contact

L'oxyde $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ est utilisé comme catalyseur dans la synthèse du trioxyde de de soufre, procédé de contact. L'équilibre est noté $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$.

On mélange à température $\theta_1 = 767^\circ\text{C}$ et sous pression de $1,0\text{ bar}$, maintenue constante $3,0\text{ mol}$ de trioxyde de soufre SO_3 , $2,0\text{ mol}$ de dioxyde de soufre SO_2 et de l'air ($1,0\text{ mol}$ de O_2 et $4,0\text{ mol}$ de N_2). A cette température l'enthalpie libre standard de réaction est nulle.

1. Montrer qu'avec les informations données, on peut déterminer précisément la composition du système à l'équilibre.
2. Quel nom donne-t-on à la température θ_1 ? Dans quel sens évolue le mélange initial ?

On considère maintenant le système à θ_2 sous $1,0\text{ bar}$, constitué de $1,0\text{ mol}$ de dioxyde de soufre SO_2 et de l'air ($1,0\text{ mol}$ de O_2 et $4,0\text{ mol}$ de N_2). Après réaction, l'équilibre étant réalisé, la constante d'équilibre est $K^\circ = 264$.

On donne l'enthalpie standard de réaction à 298 K $\Delta_r H^\circ = -198\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Quelle relation d'ordre lie θ_1 et θ_2 ? Calculer la valeur de θ_2 .
4. Montrer que le taux de conversion de SO_2 vaut $\alpha = 0,84$.

5. Comment faire pour augmenter ce taux de conversion sans modifier la température ?
6. Quel est l'intérêt du catalyseur $V_2O_5(s)$?

IV. Sublimation du carbone :

Soit l'équilibre physique : $CO_2(s) \rightleftharpoons CO_2(g)$.

A $\theta = -78^\circ C$, $P_{CO_2} = 1$ bar et l'enthalpie standard de sublimation de CO_2 vaut $\Delta_{sub}H^\circ = 26,65$

$kJ \cdot mol^{-1}$. On assimile le gaz à un gaz parfait.

1. Donner l'expression de la constante de cet équilibre.

On introduit, dans un récipient de 22,4 L à $-78^\circ C$, du CO_2 solide.

2. Calculer la quantité minimale de CO_2 solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre de sublimation ait lieu.
3. A l'aide de la relation de Van't Hoff, établir une relation entre P_{CO_2} et T.
4. Calculer la valeur de P_{CO_2} à $0^\circ C$. Que peut-on en déduire par rapport à la valeur du point triple ?

V. Le carbone pyrolytique

Une variété de carbone proche du graphite, souvent pulvérulente et mal cristallisée est obtenue généralement sans être désirée, dans les installations pétrochimiques fonctionnant à haute température. Elle est traditionnellement appelée « coke » et sa formation « cokage ». Le cokage provient principalement de la décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux, telle que :

$CH_4(g) \rightarrow C_s + 2H_2(g)$, dont l'enthalpie libre standard de réaction vaut $-48,96 kJ \cdot mol^{-1}$ à $1000^\circ C$.

1. Calculer la constante de cet équilibre à $1000^\circ C$
2. Dans un réacteur fermé de volume $1m^3$, porté à la température de $1000^\circ C$, on introduit du méthane contenant 0,01% de dihydrogène comme impureté. La pression totale à cet instant est de 1 bar. Calculer la masse de carbone pyrolytique obtenue quand l'équilibre thermodynamique est atteint.