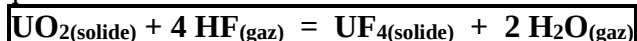


PC* 2022/ 2023

*Bellevue***TD 4 – Evolution d'un système chimique****I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)****Q1.** Une réaction exothermique est elle forcément favorisée thermodynamiquement ?

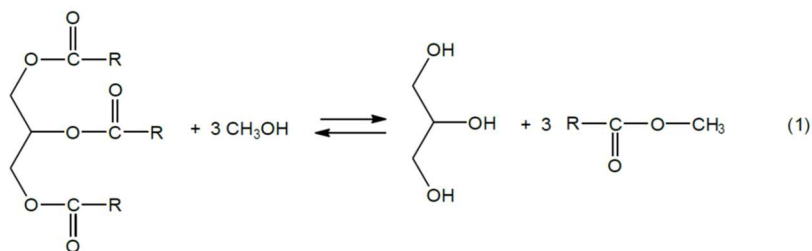
On pourra raisonner sur un système où l'activité de chaque constituant est égal à l'unité .

Q2. L'équation bilan d'une réaction étant connue peut -on prévoir le signe de $\Delta_r H^\circ$? de $\Delta_r S^\circ$? De quelles variables dépendent ces 2 grandeurs ?**Q3.** On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan : $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ **1.** Calculer la variance d'un système contenant $\text{HI}_{(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{I}_{2(g)}$ à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que $\text{HI}_{(g)}$? Conclure.**2.** Soit α , le coefficient de dissociation de $\text{HI}_{(g)}$ en $\text{I}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$.**2a.** On constate qu'à $T_1 = 600 \text{ K}$, $\alpha = 0,10$ et à $T = 1000 \text{ K}$, $\alpha = 0,17$; quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction précédente ? (On doit répondre à cette question sans effectuer de calculs.)**2b** Exprimer la constante de l'équilibre précédent, notée K° , en fonction du coefficient de dissociation α .**2c.** Expliquer comment on peut déterminer l'expression en fonction de T de l'enthalpie standard de réaction.**Q4.** On considère une réaction totale si 99% du réactif limitant est consommé.On mélange à 1000 K , sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar , 1 mole de HF et 1 mole de UO_2 , il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est : UO_2 et UF_4 constituent deux solides totalement non miscibles.**1.** Déterminer à $T = 1000 \text{ K}$, la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale .**2.** En réalité à $T = 1000 \text{ K}$, la constante de cet équilibre vaut $K^0 = 900$. Déterminer la composition finale du système .**3.** Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?**Données :** $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 1000 K :

espèce	$\text{UO}_{2(\text{solide})}$	$\text{UF}_{4(\text{solide})}$	$\text{HF}_{(\text{gaz})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1085	-1921	-271	-242

Q5. Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (2019)

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oleique (ou oleate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oleique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



G(OL)₃ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique
 G(OH)₃ désigne le glycérol
 LOCH₃ désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Equation bilan de la reaction de synthese d'un ester methylique

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) a 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) a 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) a 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) a 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène. On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal.

4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stoechiométrique.

5. Etablir la relation de la constante d'équilibre K_1° en fonction du taux d'avancement α de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃.

6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée a 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

8. Justifier le choix de la température de travail.

9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

10. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1kg d'oléate de méthyle.

Données :

Espèce chimique	G(OL) _{3(l)}	CH ₃ OH _(l)	G(OH) _{3(l)}	LOCH _{3(l)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	-2129,07	-239,10	-688,52	-734,50
Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	2405,81	127,24	204,47	830,04

élément	H	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

Q6. On considère l'équilibre de sublimation du diiode $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$ (1)

Le diiode gazeux sera assimilé à un gaz parfait. A l'équilibre la pression du diiode gazeux est:

$$P_{\text{I}_2}^1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar à } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_{\text{I}_2}^2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar à } T_2 = 373 \text{ K}$$

1. Calculer la variance de l'équilibre (1) et commenter le résultat obtenu.

2. Indiquer -sans calcul- si la réaction de sublimation est endo ou exothermique . Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode, grandeur considérée comme indépendante de la température sur l'intervalle de température considéré.
3. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5$ litres préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à $T = 373\text{K}$.
 - a L'équilibre (1) étant établi, calculer la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre. En déduire la quantité de matière minimale de diiode solide qu'il faut introduire pour que l'équilibre (1) puisse s'établir.
 - b Si l'on introduit $n = 0,005$ mole 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 standard du système dans l'état final.
 - c Si l'on introduit $n = 0,03$ mole 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 standard du système dans l'état final.

II-Exercices

Exercice 1 : Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du «clinker» qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son «clinker» est fabriqué dans un four à $1\,700\text{ K}$ par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Il y a formation de gaz carbonique CO_2 .

1.Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .

2.Calculer, à partir des données ,l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour une mole de silicate formée.

■ Calculer, à partir des données,l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ pour une mole de silicate formé ; commenter son signe.

■ En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$ peut s'écrire

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = 419.10^3 \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)$$

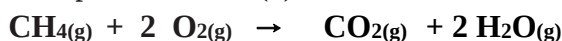
■ Quelle est la valeur de T_i ?

■ Commenter le choix industriel.

■ Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700K .

3.Calculer l'énergie thermique nécessaire Q_p pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur(à $1\,700\text{ K}$, 1 bar).

4. Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -830\text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K

Elle est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stoechiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2 .

Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standards sont indépendantes de la température.

5. On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2).

a) Quelle est la quantité n de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ?

b) Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (aucun calcul supplémentaire n'est requis).

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

Atome	Hydrogène H	Carbone C	Oxygène O	Silicium Si	Calcium Ca
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1	12	16	28	40

Constituant	CO_2, gaz	$\text{CaCO}_3, \text{solide}$	$\text{SiO}_2, \text{solide}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5, \text{solide}$
Enthalpie molaire de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	-1 206	-910	-2 930
Entropie standard molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	213,6	92,29	41,28	130,5

Constituant	N_2, gaz	O_2, gaz	$\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$	CH_4, gaz	CO_2, gaz
Capacité thermique molaire isobare standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

Exercice 2 : L'ammoniac NH_3 est actuellement produit à 150 millions de tonnes par an dans le monde, sa production présente donc un intérêt majeur. Il est principalement employé pour la fabrication des engrais azotes, mais présente aussi d'autres applications qui seront étudiées dans ce problème.

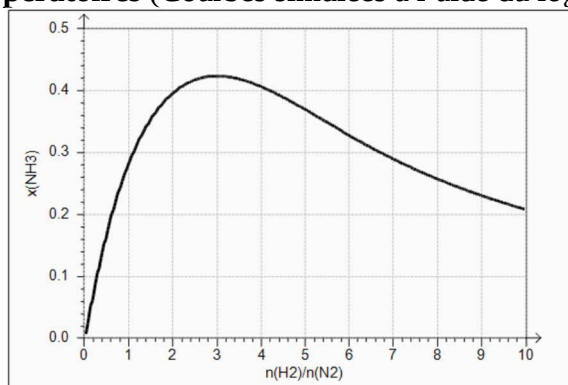
Document n°1 : Le procédé Haber-Bosch

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne.

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison du diazote et du dihydrogène, toutes les espèces étant à l'état gazeux, qui sont portées à haute température (450°C) et haute pression (300 bar) en présence de catalyseurs solides à base de fer.

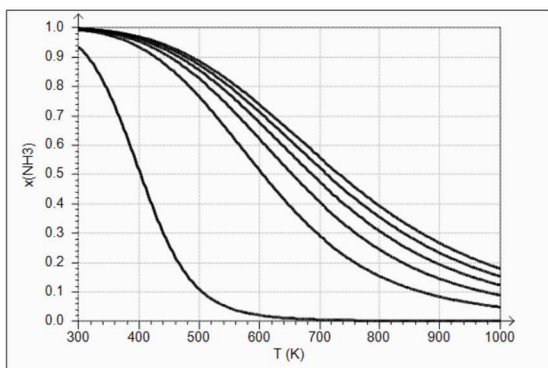
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

Optimisation des conditions opératoires (Courbes simulées à l'aide du logiciel ChimiGene 1.3.)



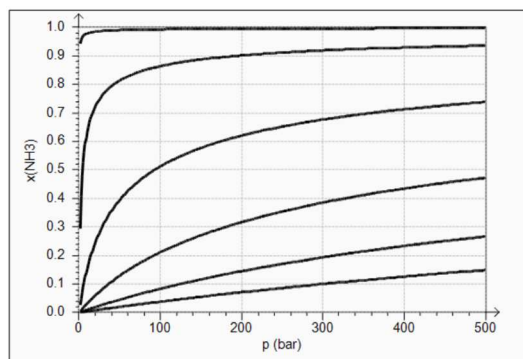
Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

Les simulations sont réalisées pour des mélanges N_2/H_2 en proportion stoechiométrique.



Reseau d'isobares

Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la température à diverses pressions.



Reseau d'isothermes

Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la pression à diverses températures.

1. Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac en faisant apparaître les plus petits coefficients stoechiométriques entiers possibles. Cette réaction sera notée (1) dans la suite du problème.
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. A l'aide du document n°1, indiquer pour quelle proportion initiale du mélange N_2/H_2 la fraction molaire en ammoniac est optimale à l'équilibre dans les conditions de la synthèse industrielle ($T = 450^\circ C$ et $P = 300$ bar).
4. Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac, prévoir s'il faut travailler à haute ou basse température, à haute ou basse pression. Commenter la pertinence de vos prévisions à l'aide du document n°1. Commenter les valeurs réelles lors de la synthèse industrielle.
5. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 723 K, puis en déduire la valeur de la constante thermodynamique K° de la réaction (1) à 723 K. Commenter la valeur de K° et expliquer pourquoi après séparation de l'ammoniac du mélange gazeux final, ce dernier est réinjecté dans le réacteur.

Données utiles à la partie A :

Espèce chimique	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$NH_3(g)$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) à 298 K	0	0	-45,9
Entropie molaire standard S_m° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) à 298	131	192	193

Numero atomique : $Z(H) = 1$; $Z(N) = 7$.

Exercice 3 : La synthèse du luminol utilise comme produit de départ l'anhydride phtalique. Nous nous intéressons dans cette partie à la synthèse industrielle de cette molécule.

L'anhydride phtalique est une matière première importante pour la fabrication de plastifiants (phtalates), de résines et de pigments. Il est actuellement produit à plus de 2 millions de tonnes par an.

Il est synthétisé à partir de l'ortho-xylène, lui-même produit par craquage du pétrole, et de dioxygène, selon l'équation bilan (1) donnée en figure 1.

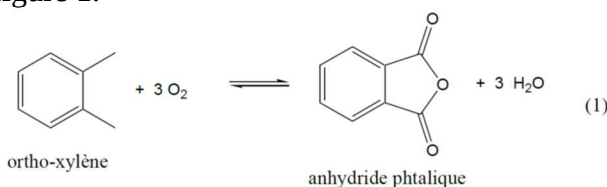


Figure 1 : Equation bilan de la synthèse industrielle de l'anhydride phtalique.

De nombreux sous-produits comme l'anhydride maleique, l'acide benzoïque, sont formés lors de cette synthèse. Après des étapes de purifications, l'anhydride phtalique est obtenu pur avec rendement global de 78 %.

Industriellement, la réaction (1) a lieu dans les conditions suivantes :

- en phase gazeuse ;
- sous pression atmosphérique ;
- par chauffage à 320-400°C ;
- en présence d'air en excès ;
- en présence de pentoxyde de vanadium solide, V_2O_5 .

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K.
2. Proposer, en le justifiant, des conditions de température et de pression permettant d'optimiser l'obtention de l'anhydride phtalique, c'est à dire de déplacer l'équilibre (1) dans le sens de formation de l'anhydride phtalique.
3. Préciser si les conditions déterminées précédemment sont en accord avec les conditions industrielles et expliquer les choix de l'industriel.
4. Proposer un rôle pour le pentoxyde de vanadium, V_2O_5 .
5. Exprimer l'enthalpie libre standard du système chimique en fonction des quantités de matière des différentes espèces et éventuellement de la pression du système.
6. Partant d'un état d'équilibre, indiquer comment évolue l'enthalpie libre standard du système en cas d'ajout de dioxygène. Justifier alors le choix d'utiliser le dioxygène en excès.
7. Partant d'un état d'équilibre, indiquer comment évolue l'enthalpie libre standard du système en cas d'ajout d'un gaz inactif tel que le diazote. Justifier alors le choix d'utiliser le dioxygène de l'air plutôt que du dioxygène pur.
8. À 25°C, calculer le volume d'ortho-xylène liquide nécessaire à la formation de 1,0 kg phtalique solide.

Données utiles à la partie A

espèces	ortho-xylène(g)	anhydride phtalique(g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	19,0	-297,7	0,0	-241,8
entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	353,6	donnée non tabulée	205,2	188,8
température de fusion T_{fus} (°C) sous 1 bar	-24	131	-219	0
Température d'ébullition T_{eb} (°C) sous 1 bar	144	284	-183	100
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	106,2	148,1	32,0	18,0

Densité à 25°C : ortho-xylène (liquide) : $d = 0,88$ anhydride phtalique (solide) : $d = 1,53$