
TD 4 – Evolution d'un système chimique – aspect thermodynamique

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 .

La condition d'évolution s'écrit rigoureusement $\Delta_r G d\xi < 0$ Or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ En considérant que toutes les activités sont égales à 1 $Q_r = 1$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$ D'autre part $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ et réaction exothermique se traduit par $\Delta_r H^\circ < 0$ Or $\Delta_r H^\circ < 0$ n'implique pas forcément $\Delta_r G^\circ < 0$, tout dépend de l'importance du terme entropique ! aussi la réponse à la question est NON .

Remarque : une réaction exothermique qui s'accompagnerait d'une augmentation de désordre est bien thermodynamiquement favorisée

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 ?Le signe de $\Delta_r S^\circ$ peut être relié à la variation du désordre et par conséquent si le nombre d'entité augmente (ce qui revient à $\sum \bar{\nu}_i > 0$) , on peut prévoir $\Delta_r S^\circ > 0$. C'est particulièrement vérifié pour $\sum \bar{\nu}_{i, \text{gaz}} > 0$ Aucune prévision ne peut être faite sur le signe de $\Delta_r H^\circ$ $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent que de T .**Q3.** Les données de solubilité du CO₂ dans l'eau en fonction de la température sous une pression de 1 bar sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50	60
Solubilité (g.L ⁻¹)	3,346	2,318	1,688	1,257	0,973	0,761	0,576

Tableau 2 : Solubilité du dioxyde de carbone sous une pression de 1 bar.La solubilisation du CO₂(g) est-elle une réaction exo ou endothermique ? Justifier qualitativement votre réponse.

On observe que la solubilité diminue quand T augmente ; autrement la dissolution est défavorisée quand T augmente : la réaction est exothermique

Q4. 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 HI_(g), H_{2(g)} et I_{2(g)} à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que HI_(g) ? Conclure.**2.** Soit α , le coefficient de dissociation de HI_(g) en I_{2(g)} et H_{2(g)}.**2a.** On constate qu'à T₁ = 600 K, $\alpha = 0,10$ et à T = 1000 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.**1. Paramètres intensifs : T , P , x(H₂) , x (I_{2 gazeux}) , x (HI) N = 5****Relations à l'équilibre : K° R = 2**

$$\sum x = 1 , x (\text{I}_2 \text{ gaz}) = 1$$

$$\text{Variance} = 5 - 2 = 3$$

Valeur élevée, système difficile à gérer.

Si on part de HI seul, on a la relation supplémentaire $x(\text{I}_2) = x(\text{H}_2)$:
nombre de degrés de liberté = 2

2a. le coefficient de dissociation est une fonction croissante de T : la réaction est d'autant plus déplacée que la température est élevée, autrement dit K° est une fonction croissante de T : $\Delta_r H^\circ > 0$

2b - D'après la loi d'action des masses $K^\circ = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2}$

Si α désigne le coefficient de dissociation de HI, la composition du système s'écrit

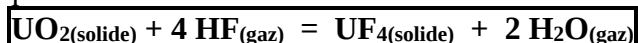
	HI	H ₂	I ₂
t=0	n ₀		
t	n ₀ (1- α)	n ₀ α	n ₀ α

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

2c. Il suffit d'utiliser la forme intégrale de la relation de Van't Hoff : les valeurs de K° sont évaluées à partir de celles de α

Q5. 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 UO₂, il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est :



UO₂ et UF₄ constituent deux solides totalement non miscibles.

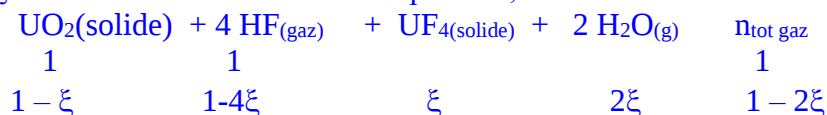
1. Déterminer à T = 1000K, la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale.
2. En réalité à T = 1000K, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 900$. Déterminer la composition finale du système.
3. Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?

Données : R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 1000 K:

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

1) En notant ξ l'avancement de réaction à l'équilibre, on obtient le bilan de matière :



La définition de la constante d'équilibre conduit à $K^\circ = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HF}}}{P^\circ}\right)^4}$

(solides supposés non miscibles : activité = 1)

$$\text{Soit } K^\circ = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

La condition cherchée (réaction totale) s'écrit $1 - 4\xi = 0,01$ soit $\xi = 0,2475$

D'où la valeur de K° : $K^\circ = 6,25.10^6$

2 La composition à l'équilibre se déduit de la valeur de ξ à l'équilibre vérifiant l'équation :

$$K^o = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^o}{P}\right)^2$$

La résolution conduit à $\xi = 5/22$ ou $\xi = 3/11$...il faut que $x < 0,25$, soit **$\xi = 5/22 = 0,23$**

Composition finale **UF₄ : 0,23 mol** **H₂O : 0,46 mol** **UO₂ : 0,77 mol** **HF : 0,08 mol**

3. Influence de la pression : la réaction s'accompagne d'une modification du nombre de moles de gaz : la pression est bien facteur d'équilibre .

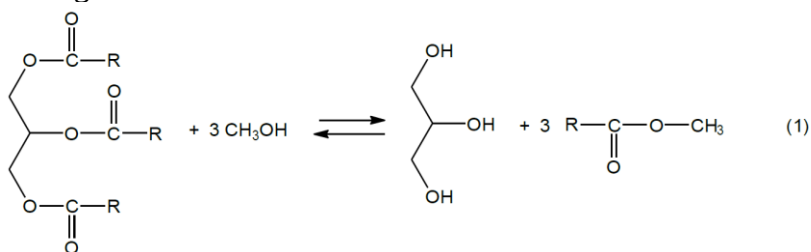
($\Sigma \nu_{\text{gaz}} < 0$: la réaction est favorisée par une augmentation de P)

Influence de T : $\Delta_r H^\circ = -236 \text{ kJ mol}^{-1} \neq 0$: la température est facteur d'équilibre

($\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est favorisée par une diminution de T)

Q6.Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel (2019)

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique 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) à 298 K et commenter le signe obtenu.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K^o_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^o_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^o 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 à 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

Les huiles sont constituées de triglycérides. Ce sont des triesters du glycérol et d'acides carboxyliques appelés acides gras. La figure 1 explicite le schéma de structure des triglycérides. La composition d'une huile est généralement donnée par les proportions d'acides gras qu'elle renferme.

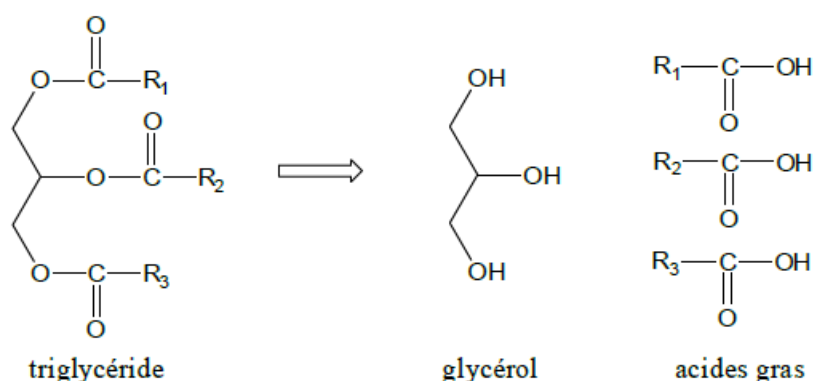


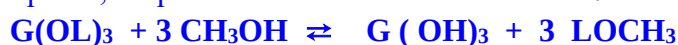
Figure 1 : Structure des triglycérides

L'huile de colza est très utilisée comme matière première pour la formation de biodiesel. L'huile de colza est constituée de nombreux acides gras, les deux principaux étant l'acide oléique (62 %) et l'acide linoléique (19 %). Le tableau 1 présente quelques propriétés physiques et structurales de trois acides gras. Lorsque l'acide gras est insaturé, une mention ω -z indique la position des insaturations C=C en partant du côté opposé au groupe acide carboxylique.

	acide oléique	acide linoléique	acide stéarique
formule brute	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
saturation	mono insaturé ω -9	polyinsaturé ω -6,9	saturé
T _{fus} (°C)	13	-9	69
densité	0,898	0,902	0,941
solubilité dans l'eau (mg·L ⁻¹)	0,012	0,139	0,597
solubilité dans le méthanol	totale	totale	totale

Tableau 1 : Propriétés physiques de trois acides gras

En utilisant les notations indiquées, l'équation bilan de la réaction s'écrit :



- D'après la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ(298K) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = -45,65 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ(298K) < 0$: a réaction est exothermique
- D'après sa définition $\Delta_r S^\circ(298K) = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = -92,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

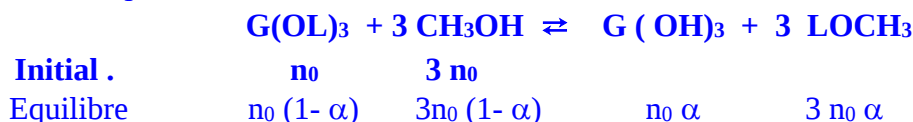
3. On en déduit : $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = -45,65 \cdot 10^3 + 92,94 \cdot 298$: $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = -17,9 \text{ kJmol}^{-1}$

La constante d'équilibre K° vérifie : $\Delta_r G^\circ (T) = -RT \ln K^\circ(T)$; soit $K^\circ (298\text{K}) = K_1^\circ = 1,4 \cdot 10^3$

4. Compte tenu des indications fournies , l'activité d'une espèce s'identifie à sa fraction molaire :

$$K_1^\circ = \frac{a_{G(OH)3} a_{LOCH3}^3}{a_{G(OL)3} a_{CH3OH}^3} = \frac{x_{G(OH)3} x_{LOCH3}^3}{x_{G(OL)3} x_{CH3OH}^3}$$

5. A l'équilibre on peut dresser le bilan de matière suivant :



Alors K° peut se recire :

$$K_1^\circ = \frac{\alpha(3\alpha)^3}{(1-\alpha)[3(1-\alpha)]^3} = \frac{\alpha^4}{(1-\alpha)^4}$$

6. On obtient :

$$\sqrt[4]{K_1^\circ} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{\sqrt[4]{K_1^\circ}}{1 + \sqrt[4]{K_1^\circ}}$$

A. N. **$\alpha = 0,86$**

Valeur correspondant à une réaction bien avancée , exploitable .

7. La loi de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Or $\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de T : pour favoriser la réaction (augmenter la valeur de K°) il est préférable **de diminuer la température.**

8. Le choix d'une température plutôt élevée relève de considérations cinétiques .

9. Travailler en présence d'un excès d'un réactif est une méthode classique permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct .

Ce résultat peut se retrouver à partir d'un raisonnement sur l'affinité :

Introduire un réactif en excès revient à diminuer le quotient réactionnel et don à augmenter l'affinité chimique , ce qui favorise la réaction dans le sens direct.

10. Soit n la quantité de matière (en mole) correspondant à 1 kg d'oléate de méthyle .

D'après la stoechiométrie de la réaction et en supposant qu'elle est totale :

$$n(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} \quad \text{et} \quad n_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n$$

Soit en masses :

$$m(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} M_{\text{glycérol}} \quad \text{et} \quad m_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n M_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

A.N. $M(\text{oléate de méthyle}) = 296 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 3,38 \text{ mol}$

$M(\text{glycérol}) = 92 \text{ g mol}^{-1}$ **$m(\text{glycérol}) = 103,6 \text{ g}$**

$M(\text{methanol}) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ **$m(\text{methanol}) = 108,1 \text{ g}$**

Q7. On considère l'équilibre de sublimation du diiode $I_2(s) = I_2(g)$ (1)

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

$$P_{I_2}^1 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar à } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_{I_2}^2 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar à } T_2 = 373 \text{ K}$$

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.

On traite la sublimation comme une réaction chimique ..

Paramètres intensifs : $T, P, x(I_2 \text{ solide}), x(I_2 \text{ gazeux})$ **N = 4**

Relations à l'équilibre : K° [ce qui revient à écrire $\mu(I_2 \text{ solide}) = \mu(I_2 \text{ gazeux})$] **R = 3**

$$x(I_2 \text{ solide}) = 1, x(I_2 \text{ gaz}) = 1$$

Variance = 4 – 3 = 1

.... **Résultat connu** : si T est fixée, la valeur de P pour laquelle l'équilibre est observé est fixée : « le changement d'état d'un corps pur se produit à T et P constantes »

2. L'enthalpie standard de sublimation s'identifie à l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1).

Par ailleurs, la constante d'équilibre s'exprime selon : $K^\circ = \frac{P_{I_2 \text{ gaz}}}{P^\circ}$

Qualitativement : on constate que K° augmente quand T augmente : $\Delta_r H^\circ > 0$, réaction endothermique

Par intégration de la loi de Van' t Hoff, on obtient :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{d'où} \quad \ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

En considérant que $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température, on obtient

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

En conclusion :

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln(P_{I_2}^2) - \ln(P_{I_2}^1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

A.N. $\Delta_r H^\circ = 62,3 \text{ kJmol}^{-1}$

3. A l'équilibre la loi d'action des masses s'écrit $P(I_2) = P^\circ K^\circ(373 \text{ K})$

Par ailleurs I_2 étant assimilé à un gaz parfait, on a $P(I_2) V_0 = n_{\text{eq}} RT$:

$$n_{\text{eq}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 / (8,314 \cdot 373) \quad n_{\text{eq}} = 0,01 \text{ mol}$$

D'autre part si n désigne la quantité de I_2 solide initialement introduit, le bilan de matière à l'équilibre s'écrit :

$$n(I_2 \text{ solide}) = n - \xi \quad \text{et} \quad n(I_2 \text{ gaz}) = \xi = n_{\text{eq}}$$

Ce n'est possible que si $n - \xi > 0$, soit **$n > n_{eq} = 0,01 \text{ mol}$**

3b. La condition précédente n'est pas vérifiée ... **l'état final ne peut pas être un état d'équilibre.**

La réaction se produit jusqu'à disparition totale, soit $n(I_2 \text{ gaz final}) = 0,05 \text{ mol}$

On en déduit $P(I_2) V_0 = n(I_2 \text{ final}) RT$: **$P_{\text{final}}(I_2) = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$**

Dans cet état, $\Delta_r G$ s'exprime selon $\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) = -RT \ln \left(\frac{P_{I_2 \text{ équilibre}}}{P_{\text{finale}}(I_2)} \right)$

$\Delta_r G_{\text{final}} = -RT \ln(6,3 / 3,1)$ **$\Delta_r G_{\text{final}} = -2,2 \text{ kJmol}^{-1}$**

c. Dans ce cas, la condition $n > 0,01$ est vérifiée : **l'état final est un état d'équilibre**

Alors il y a coexistence de I_2 solide et gazeux avec **$P(I_2) = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$** .

On en déduit $n(I_2 \text{ gaz équilibre}) = 0,01 \text{ mole}$ et $n(I_2 \text{ solide}) = 0,03 - 0,01 = 0,02 \text{ mol}$

Par ailleurs $\Delta_r G = 0$

d. $\Delta_r G$ s'exprime toujours selon : $\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) = -RT \ln \left(\frac{P_{I_2 \text{ équilibre}}}{P_{\text{finale}}(I_2)} \right)$

Par ailleurs lorsqu'on modifie le volume (le nombre de mole de I_2 n'étant pas modifié et correspondant à celui de l'état d'équilibre), la pression partielle de diiode s'exprime selon $P_{I_2} = n_e RT / V$ et la pression à l'équilibre vérifie : $P_{I_2 \text{ équilibre}} = n_e RT / V_0$.

Ainsi, $\Delta_r G$ s'exprime selon : $\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$

Si on augmente le volume ($V > V_0$), $\Delta_r G$ admet une valeur négative et donc, le système évolue dans le sens de l'écriture. En d'autres termes, si on augmente le volume, le diiode solide se sublime ; ce qui est bien compatible avec la disparition du diiode solide.

A la limite de disparition du diiode solide, on aura $n(I_2 \text{ gaz}) \approx 0,03 \text{ mole}$ et l'équilibre étant toujours réalisé $P_{I_2} = P_{I_2 \text{ équilibre}}$.

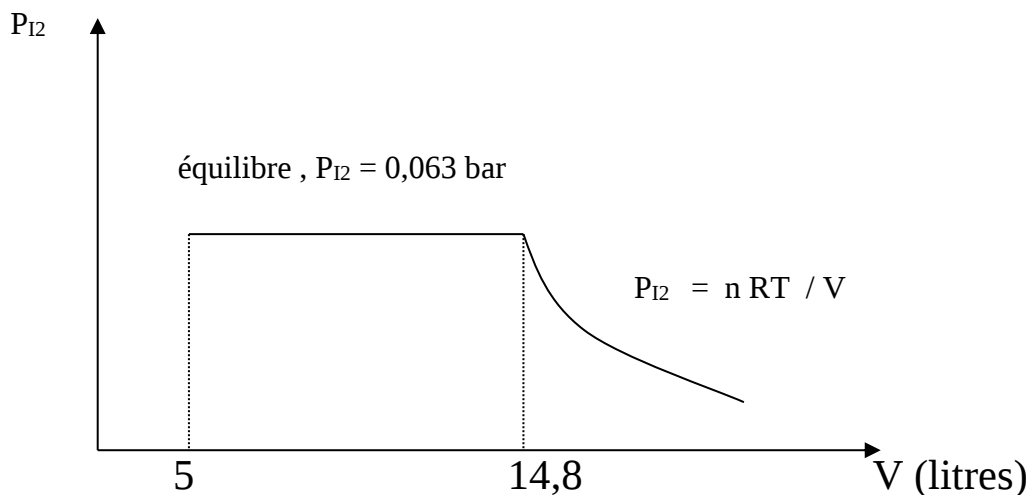
Or $P_{I_2} V_1 = n(I_2 \text{ gaz}) RT$ d'où : $V_1 = n(I_2 \text{ gaz}) \frac{RT}{P_{I_2 \text{ équilibre}}}$

A.N. : $V_1 = 0,03 \cdot 8,314 \cdot 373 / 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5$ **$V_1 = 14,8 \text{ Litres}$**

3d2- Si on augmente le volume au de là de la valeur précédente, le système étant constitué uniquement de $n=0,03 \text{ mole}$ de diiode gazeux, la pression vérifie simplement la loi des gaz parfaits : $P_{I_2} = n RT / V$ (P_{I_2} en fonction de V est représenté par une branche d'hyperbole)

Application numérique : $P_{I_2} = 0,03 \cdot 8,314 \cdot 373 / 20 \cdot 10^{-3} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

En conclusion



Q8. Autour de la phase mobile chromatographique

Lors de l'optimisation de la séparation chromatographique, Boeye et coauteurs ont fait varier la composition de la phase mobile. La possibilité de cette variation s'obtient par l'étude du mélange binaire liquide méthanol-eau pouvant être vu comme un modèle simplifié de cette phase mobile. Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa de ce mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la **figure 6**.

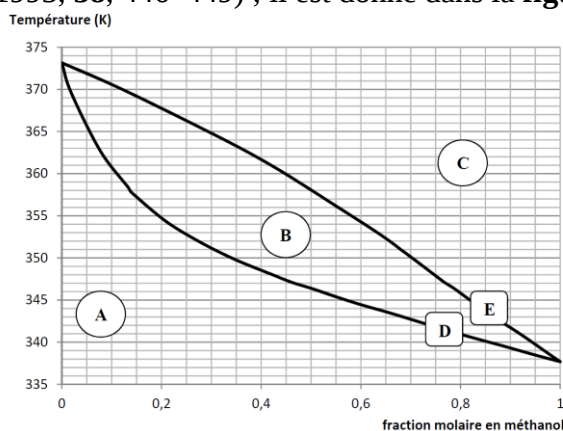


Figure 6 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3$ kPa) (source : Kurihara et al., 1993)

Q38. Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la **figure 6**, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.

Q39. Indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide. En déduire les conséquences pour l'optimisation de la séparation chromatographique de Boeye et coauteurs dans la partie précédente.

Q40. À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide **M** préparé à 20 °C à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée plus haut en HPLC.

Q41. Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange

Q42. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange **M** de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant sur un exemple le calcul permettant de l'obtenir.

Q43. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Q44. Indiquer si la distillation fractionnée du mélange **M** permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Donner le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de **M** un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**. À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à $p = 101,3$ kPa. **Q45.** Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T , montrer que pour chaque constituant noté C_i , on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G p}{x_i^L p^\circ} = \ln K_i^\circ$$

avec x_i^G : fraction molaire de Ci en phase gazeuse, x_i^L : fraction molaire de Ci en phase liquide, p° : pression standard, K_i° : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T.

Q46. Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K_i^\circ(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_i^\circ$.

Q47. Dédurre des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant Ci, on peut écrire :

$$\ln \left(\frac{x_i^G}{x_i^L} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i^{eb}} - \frac{1}{T} \right)$$

avec T_i^{eb} : température d'ébullition de Ci sous p,

$\Delta_{vap} H_i^\circ$: enthalpie de vaporisation de Ci sous p,

R : constante du gaz parfait.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal.

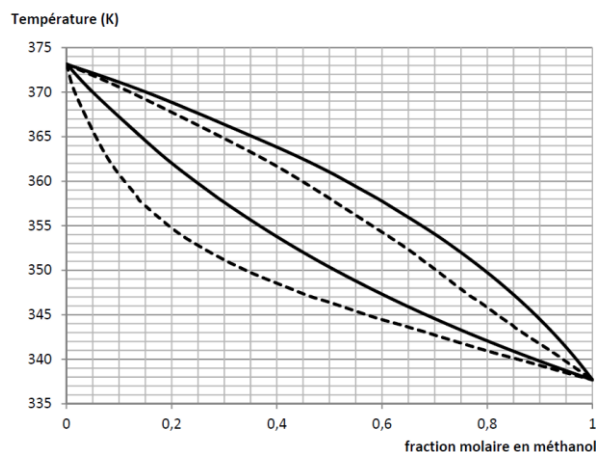


Figure 7 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau ($p = 101,3$ kPa) : valeurs calculées en supposant le mélange idéal (traits pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

Q38.(Extrait CCINP,TPC , 2021)

Description du diagramme courbe D : courbe d'ébullition courbe E : courbe de rosée

Domaine	Phases et composition
A	1 phase liquide (eau , méthanol)
B	1 phase liquide (eau , méthanol) 1 phase vapeur (eau , méthanol)
C	1 phase vapeur (eau , méthanol)

Q39. L'allure monofuseau indique que les deux espèces sont totalement miscibles à l'état liquide .

Q40. Méthanol et eau sont des molécules polaires , on peut envisager des interactions de type Keesom entre deux molécules des 2 espèces .

A partir des volumes de polarisabilité , on conclut que le méthanol est plus polarisable que l'eau , on peut alors envisager des interactions de type Debye (moment dipolaire induit pour le méthanol - moment dipolaire pour l'eau)

Enfin , il y a bien sur des liaisons hydrogène qui peuvent se développer entre les deux espèces.

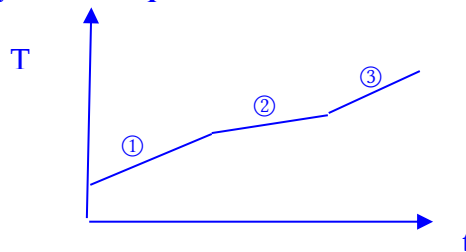
Q41. Il suffit de revenir aux définitions de base

Masses volumiques : $\mu_{\text{eau}} = 998,2 \text{ kgm}^{-3}$ et $\mu_{\text{meth}} = 791,4 \text{ kgm}^{-3}$

$$n_{\text{eau}} = \frac{50 \times 0,7914}{32} = 1,236 \text{ mol} \quad n_{\text{meth}} = \frac{50 \times 0,998}{18} = 2,773 \text{ mol}$$

Ainsi $n_{\text{tot}} = 4,009 \text{ mol}$ et $x_{\text{meth}} = 0,310$

Q42. Courbe d'analyse thermique lors d'un échauffement isobare



① liquide , variance = 2

② liquide + vapeur , variance = 1

③ vapeur , variance = 2

Q43. A 358 K , le point représentatif du système est à l'intérieur du fuseau : il y a donc coexistence d'une phase liquide et d'une phase vapeur.

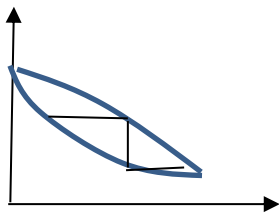
En utilisant le théorème de l'horizontale , on détermine la composition des deux phases :

$$x_{\text{meth}}^l = 0,14 \quad \text{et} \quad x_{\text{meth}}^v = 0,50$$

En appliquant le théorème des segments inverses , on obtient $\frac{n^l}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,50 - 0,31}{0,50 - 0,14} = 0,53$

$$\begin{aligned} \text{On en déduit } n^l &= 0,53 \times 4,009 = 2,125 \text{ mol} & n_{\text{meth}}^l &= 0,14 \times 2,125 = 0,298 \text{ mol} & \text{et } n_{\text{eau}}^l &= 1,827 \text{ mol} \\ n^v &= n_{\text{tot}} - n^l = 1,884 \text{ mol} & n_{\text{meth}}^v &= 0,50 \times 1,884 = 0,942 \text{ mol} & \text{et } n_{\text{eau}}^v &= 0,942 \text{ mol} \end{aligned}$$

Q44.



En tête de colonne : méthanol

Nombre de plateaux pour $x = 0,95$: 4

Q45. Lorsque les deux phases coexistent , les potentiels chimiques des deux espèces vérifient la relation

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

Soit

$$\begin{aligned} \mu_i^{l^\circ}(T) + RT \ln(x_i^l) &= \mu_i^{GP^\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) \\ \mu_i^{l^\circ}(T) - \mu_i^{GP^\circ}(T) &= RT \ln\left(\frac{x_i^v P}{P^\circ}\right) - RT \ln(x_i^l) \\ \mu_i^{l^\circ}(T) - \mu_i^{GP^\circ}(T) &= RT \ln\left(\frac{x_i^v P}{x_i^l P^\circ}\right) \end{aligned}$$

Par ailleurs , la vaporisation d'une espèce i peut être modélisée par la réaction d'équation bilan $C_i^l \rightleftharpoons C_i^v$ et alors son enthalpie libre standard s'exprime selon $\Delta_{vap} G_i^\circ = \mu_i^{GP^\circ}(T) - \mu_i^{l^\circ}(T)$

Et la constante d'équilibre de cette réaction vérifie $\Delta_{vap} G_i^\circ = -RT \ln K_i^\circ$

On retrouve ainsi la relation de l'énoncé : $\boxed{\ln \left(\frac{x_i^v P}{x_i^l P^\circ} \right) = \ln K_i^\circ}$

Remarque : il suffit d'appliquer la LAM à la réaction qui modélise la vaporisation $K_i^\circ = \frac{a_i^v}{a_i^l} = \frac{x_i^v P}{x_i^l P^\circ}$
 $a_i^l = x_i^l$ pour un mélange liquide idéal

Q46 . Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K_i^\circ}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{RT^2}$

Q47. On note $T_{eb\ i}$ la température d'ébullition du constituant C_i pur sous la pression P° . A cette température l'équilibre est effectivement réalisé, on peut donc écrire

$$\frac{x_i^v P}{x_i^l P^\circ} = K_i^\circ(T_{eb\ i}) \quad \text{avec} \quad x_i^l = 1 = x_i^v \quad (\text{constituant pur}) \quad \text{soit si on se place à } P^\circ : K_i^\circ(T_{eb\ i}) = 1$$

Par intégration de la relation de Van't Hoff, on obtient

$$\ln K_i^\circ(T) - \ln K_i^\circ(T_{eb\ i}) = \int_{x_i=1}^{x_i} \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{RT^2} dT = - \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb\ i}} \right)$$

En conclusion : $\boxed{\ln K_i^\circ(T) = - \frac{\Delta_{vap} H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb\ i}} \right)}$

La figure 7 montre que la courbe modélisée ne se superpose pas à la courbe expérimentale, ce qui s'interprète par la non idéalité du mélange.

Q9. 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.

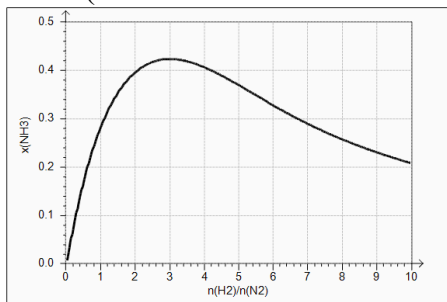
Document n°1 : Le procédé Haber-Bosch

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.

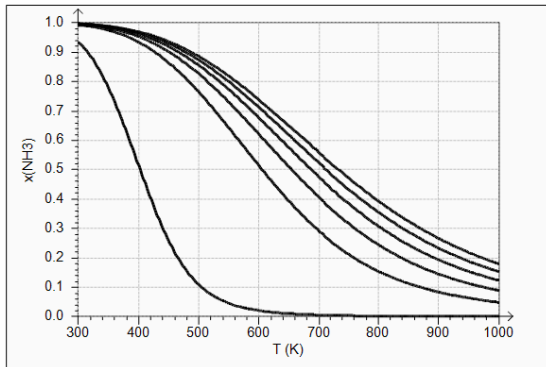
Le diazote provient directement de l'air, le dihydrogène est généralement obtenu par décomposition du méthane.

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



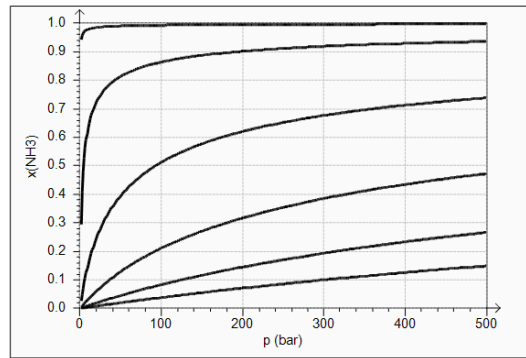
Evolution de la fraction molaire en ammoniac dans le mélange à l'équilibre en fonction de la composition initiale du système pour une température de 450°C et pour une pression de 300 bar.

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

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

Masse molaire de l'ammoniac : $M(NH_3) = 17 g \cdot mol^{-1}$

Rappel : 1 bar = 105 Pa et $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$.

1. La conservation des éléments chimiques conduit à $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$ (1)

$$2. \Delta_r H^\circ(298K) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ = -91,8 kJmol^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298K) = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ = -199 JK^{-1}mol^{-1}$$

3. La fraction molaire en NH_3 est maximale pour $n(\text{H}_2) / n(\text{N}_2) = 3$, c'est-à-dire lorsque les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques.

4. ■ Influence de P : rigoureusement la prévision suppose de reprendre le raisonnement basé sur $\Delta_r G^\circ$. Plus qualitativement, la réaction s'accompagnant d'une diminution du nombre de moles de gaz ($\sum \bar{\nu}_{\text{gaz}} = 2 - 3 - 1 = -2 < 0$) est **favorisée par une pression élevée**.

Quelle que soit la courbe du réseau d'isothermes, on constate que la fraction molaire en NH_3 est d'autant plus élevée que la pression est élevée, ce qui est compatible avec la prévision.

■ Pour l'influence de la température, rigoureusement il faudrait évaluer $\Delta_r H^\circ(450^\circ\text{C})$... les capacités thermiques à pression constante ne sont pas fournies : on ne peut pas le faire. En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ(450^\circ\text{C ou } 723\text{K}) \approx \Delta_r H^\circ(298\text{K})$. Alors la réaction exothermique ($\Delta_r H^\circ(298\text{K}) < 0$) est **favorisée par une basse température**.

Quelle que soit la courbe du réseau d'isobares, on constate que la fraction molaire en NH_3 est d'autant plus élevée que la température est faible, ce qui est compatible avec la prévision.

■ Conditions réelles : on retrouve bien une pression élevée, par contre on opère à une température élevée contrairement aux prévisions thermodynamiques.

Cette valeur élevée de température peut être justifiée par une optimisation de l'aspect cinétique

5. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298)$

Soit **$\Delta_r G^\circ(T) = -91,8 + 0,199T \text{ kJmol}^{-1}$**

D'autre part $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

Numériquement $\Delta_r G^\circ(723\text{K}) = 52,08 \text{ kJmol}^{-1}$ et **$K^\circ(723\text{K}) = \exp(-8,7) = 1,7 \cdot 10^{-4}$**

Cette valeur est extrêmement faible, ce qui explique qu'il faille recycler les réactifs !