

# Exercices : Thermodynamique des systèmes chimiques

## 3.4 Exercices d'application

### 3.4.1 Equilibre d'isomérisation

On étudie à 25°C sous  $P = 5$  bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane A (gaz) et le butane B (gaz).

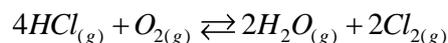
On part de 1 mol d'isobutane pur :

- 1) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
- 2) Exprimer l'enthalpie libre  $G_{\text{syst}}$  du système chimique étudié, pour un avancement  $\xi$  à l'instant  $t$ .
- 3) Exprimer l'enthalpie libre de réaction ou l'affinité chimique au même instant  $t$ .
- 4) Tracer le graphe  $G_{\text{syst}} = f(\xi)$  et le graphe  $\mathcal{A} = g(\xi)$ . En déduire la constante d'équilibre à 25°C et la valeur  $\xi_{\text{eq}}$ .

Données :  $\mu_A^0 = -17,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\mu_B^0 = -15,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 3.4.2 Equilibre de Deacon

Calculer, à 298 K, la constante thermodynamique de l'équilibre de Deacon, d'équation-bilan :



Données : à 25°C

	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-92,3	0	-241,8	0
$S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	186,8	205,0	188,7	223,0

### 3.4.3 Dissociation du pentachlorure de phosphore

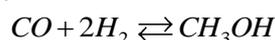
On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ , selon l'équation-bilan :



A 190°C,  $K^\circ = 0,240$  pour cet équilibre. A 190°C, du pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression  $P$  est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

### 3.4.4 Synthèse du méthanol

Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :



La réaction se fait à  $T = 309^\circ\text{C}$ , sous  $P = 167$  bar, à partir d'une mole de CO et de deux moles de dihydrogène. Etablir l'expression donnant la constante d'équilibre si  $\xi_{\text{eq}} = 0,50$  mol.

### 3.4.5 Détermination d'une constante d'acidité

1) Calculer le  $pK_a$ , à 25°C, du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

Données :

	$NH_4^+$	$NH_3$	$H^+$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-132,5	-80,3	0
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	113,4	11,3	0

2) En déduire le coefficient de dissociation de  $NH_4^+$  avec  $[NH_4^+] = C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

### 3.4.6 Variation de la constante d'équilibre avec la température

On a l'équilibre :



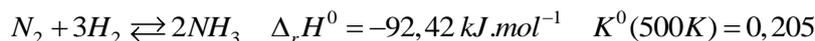
Sur l'intervalle [300 K ; 320 K], l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante :  $\Delta_r H^\circ = 57,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1) Déterminer  $K^\circ(300 \text{ K})$ .

2) En déduire l'entropie standard de cette réaction, entropie supposée constante sur l'intervalle [300 K ; 320 K].

### 3.4.7 Synthèse de l'ammoniac

Pour la synthèse de l'ammoniac selon :

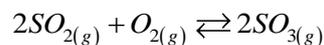


1) Préciser l'effet d'une élévation de température isobare sur cet équilibre.

2) Vérifier le résultat en déterminant  $K^\circ(550 \text{ K})$ , pour  $\Delta_r H^\circ$  constante sur l'intervalle [500 K ; 550 K].

### 3.4.8 Synthèse du trioxyde soufre

Pour l'équilibre de synthèse du trioxyde de soufre selon :



L'avancement, lorsque les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques, vaut  $\xi = 0,80$  sous une pression totale de 1,0 bar à 550°C.

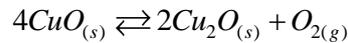
1) Préciser l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur la synthèse du trioxyde de soufre.

2) Vérifier le résultat en déterminant  $\xi$  à 550°C sous une pression de 4,0 bar.

### 3.5 Exercices

#### 3.5.1 Prévision du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène :



On donne  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  supposées indépendantes de T :

$$\Delta_r H^\circ = 248,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 177,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans un récipient de volume  $V = 10 \text{ L}$ , maintenu à  $T = 1273 \text{ K}$ , on place : 0,1 mol de CuO, 0,01 mol de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $n$  mol de  $\text{O}_2$ .

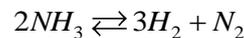
1) Calculer numériquement le quotient réactionnel  $Q$  et l'affinité chimique  $\mathcal{A}$  dans les 2 cas suivants :  $n = 0,01$  et  $n = 0,02$

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.

2) Déterminer dans les deux cas  $\xi_e$  puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

#### 3.5.2 Dissociation de l'ammoniac

L'affinité chimique standard de l'équilibre de dissociation de l'ammoniac, selon l'équation-bilan :



dépend de la température (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):  $\mathcal{A}^\circ(T) = -87,0 \cdot 10^3 + 59,4T \log T + 31,6T$

1) Déterminer les expressions de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$ , de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et de l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  pour cette réaction. Justifier le signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$ .

2) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

3) Calculer l'affinité chimique standard du système  $\mathcal{A}^\circ(473 \text{ K})$  et la constante d'équilibre  $K^\circ(473 \text{ K})$ .

4.a) Déterminer, à 473 K, l'affinité chimique des deux systèmes ayant les compositions suivantes sous une pression totale de 10 bar :

$$- n(\text{H}_2) = 2,0 \text{ mol} ; n(\text{N}_2) = 2,0 \text{ mol} ; n(\text{NH}_3) = 1,0 \text{ mol}$$

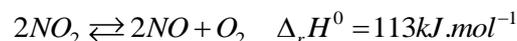
$$- n(\text{H}_2) = 0,030 \text{ mol} ; n(\text{N}_2) = 0,010 \text{ mol} ; n(\text{NH}_3) = 0,96 \text{ mol}$$

4.b) En déduire le sens d'évolution de chaque système.

4.c) Pour le deuxième système, déterminer la composition du système à l'équilibre.

#### 3.5.3 Influence de T et P

1) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux :



2) A 97°C, le taux de dissociation  $\alpha$  de  $\text{NO}_2$  est de 1% sous  $P = 1 \text{ bar}$ . Calculer  $K^\circ$ . Pour quelle pression, à 27°C, a-t-on un taux de dissociation de 99% ? Pour quelle température, sous  $P = 1 \text{ bar}$ , a-t-on un taux de dissociation de 99% ?