

1. Application du premier principe à la transformation chimique

Exercice 1 : Pour éviter l'hypoglycémie en DS !

Si le cerveau ne représente que 2 à 3 % de la masse totale d'un être humain, en revanche, il compte à lui seul pour 15 à 20 % de sa dépense énergétique. Ainsi, le cerveau consomme en moyenne une puissance comprise entre 20 et 40 W. Le « carburant » du cerveau est le glucose $C_6H_{12}O_6(s)$ qui réagit avec O_2 pour donner $CO_2(g)$ et de l'eau.

Quelle masse de glucose faut-il absorber pour maintenir une activité cérébrale de 30 W pendant 4 heures de DS ?

Données à 298 K :

	$CO_2(g)$	$H_2O(\ell)$	$C_6H_{12}O_6(s)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-393,5	-258,8	-1268
M (g.mol ⁻¹)			180

Exercice 2 : Consommation de carburant par une voiture

On assimile le super à de l'isooctane de formule brute C_8H_{18} . Pour une automobile de puissance 60 ch (1ch = 736 W), se déplaçant à la vitesse stabilisée de 125 km/h sur une autoroute horizontale, le constructeur indique une consommation de 7,3 L pour 100 km parcourus.

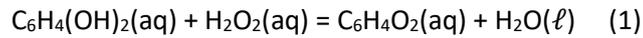
Quelle est l'énergie thermique libérée par le carburant sur 100 km ? Quel est le rendement du moteur ?

Données à 298 K :

	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$C_8H_{18}(\ell)$	C(s)	H-H	C-H	C-C
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-394	-242	?				
$\Delta_{vap} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)			30				
$\Delta_{sub} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)				717			
$D(A-B)$ (kJ.mol ⁻¹)					436	415	345
M (g.mol ⁻¹)			114				
ρ (g.L ⁻¹)			720				

Exercice 3 : Le coléoptère bombardier

Pour éloigner ses assaillants, le coléoptère bombardier projette une solution aqueuse bouillante de quinone. Le jet est obtenu à partir d'une solution d'hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ et d'eau oxygénée H_2O_2 , pour former de la quinone $C_6H_4O_2$ et de l'eau selon le bilan :



C'est une réaction quantitative catalysée par peroxydase.

Il se produit également la réaction : $H_2O_2(aq) = H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$ (2).

C'est aussi une réaction quantitative catalysée par catalase.

La surpression due à la formation de dioxygène entraîne l'expulsion de la solution bouillante.

La solution initialement contenue dans le coléoptère renferme 10^{-6} mol de $C_6H_4(OH)_2$ et $1,1 \cdot 10^{-5}$ mol de H_2O_2 .

Quelle est la quantité de solution (en mg) initialement à 300 K vaporisée à 373 K à chaque jet ?

Données : $\Delta_f H_1^\circ = -202,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H_2^\circ = -94,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_{vap} H^\circ(\text{solution}) = 2,5 \text{ kJ.g}^{-1}$; $c_{p, mass}(\text{solution}) = 4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.



Exercice 4 : Brûleur à éthanol

1. On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible le transfert thermique libéré à 25°C lors de la combustion totale d'une mole de combustible, quand l'eau est formée à l'état vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol (en kJ.kg^{-1}).
2. Un brûleur est alimenté à pression constante (sous la pression standard), à 25°C, par 4 moles d'éthanol liquide et 100 moles d'air.
 - a) Calculer le nombre de moles de chaque composé présent dans le mélange sortant du brûleur. Quelle est la pression partielle de l'eau dans le mélange ?
 - b) Evaluer la température des gaz sortant du brûleur.

Données : composition molaire de l'air : 21% de O_2 ; 79% de N_2 .

(à 298 K)	$C_2H_5OH(l)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-276,5	0	-393,5	-241,8	0
$c_{p,m}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	110,5	29,5	38,7	37,7	30,7
$M (\text{g.mol}^{-1})$	46				

Exercice 5 : Explosif militaire

Le PETN ou pentaérythritoltétranitrate est un explosif militaire solide de formule $C(CH_2ONO_2)_4$. Sa décomposition produit des gaz : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, diazote et eau.

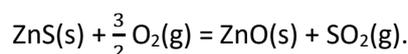
1. Proposer une formule de Lewis pour le PETN.
2. Ecrire l'équation bilan modélisant cette décomposition et calculer l'enthalpie standard de réaction qui lui est associée à 25 °C.
3. Déterminer la température maximale des gaz fournis par la conversion totale de 100 g de PETN à pression atmosphérique constante.
4. Quel volume occuperaient les gaz produits si l'évolution était isobare ? Commenter.

Données à 298 K:

	$C(CH_2ONO_2)_4$	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-370,9	-110,5	-241,8	-393,5	
$c_{p,m}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		29,3	30,5	44,2	27,7

Exercice 6 : Métallurgie du zinc par voie sèche

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc ZnS(s) (ou « blende ») en oxyde de zinc ZnO(s), puis réduction de cet oxyde en Zn. On étudie ici la première de ces deux étapes, dénommée « grillage de la blende ». Le grillage de la blende consiste à la transformer, en présence d'air, à une température de 1350 K, selon l'équation bilan :



1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction. S'agit-il d'une réaction exothermique ou endothermique ?
2. On cherche ici à déterminer si cette réaction peut être autoentretenu, c'est-à-dire si l'énergie thermique produite par la réaction est suffisante pour porter le mélange réactionnel de 298 K à 1350 K. On suppose pour l'instant que la blende est pure. On fait réagir une mole de blende avec la quantité d'air appropriée pour que ZnS(s) et O₂(g) soient en proportions stoechiométriques. On considère que la transformation est isobare (sous p°) et rapide. Quelle est, dans ces conditions, la température atteinte par le mélange réactionnel ? L'autoentretien de la réaction est-il a priori possible ?
3. En fait, la blende utilisée n'est pas pure : le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice SiO₂(s), que l'on considère comme seule impureté présente.
 - a) Pour 1 mole de ZnS(s), quel est le nombre maximal n de moles de SiO₂(s) dans le minerai permettant l'autoentretien de la réaction ?
 - b) Quelle est la fraction massique w correspondante ?

Données :

	ZnS(s)	O ₂ (g)	ZnO(s)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-202,9	0	-348,0	-296,9	0	
$c_{p,m}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	58,1		51,6	51,1	30,7	72,5
M (g.mol ⁻¹)	97,4					60,1

Exercice 7 : Energie de stabilisation du benzène par résonance

Le but de l'exercice est de déterminer de deux façons différentes l'enthalpie standard de formation du benzène liquide et d'interpréter la grande stabilité de ce composé aromatique.

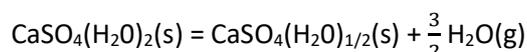
- Déterminer $\Delta_f H^\circ$ ($C_6H_6(\ell)$, 298 K) en utilisant la valeur de $\Delta_{comb} H^\circ$ ($C_6H_6(\ell)$, 298 K) et les enthalpies standard de formation données ci-après. La combustion est supposée complète et produit, entre autres, de l'eau liquide.
- Evaluer cette fois $\Delta_f H^\circ$ ($C_6H_6(\ell)$, 298 K) au moyen des énergies de liaison, en supposant que le benzène présente au niveau du cycle carboné une alternance de liaisons C-C simples et doubles.
- En déduire l'énergie gagnée par la molécule du fait de la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique, appelée énergie de résonance.

Données à 298 K :

	H ₂ O (ℓ)	CO ₂ (g)	C ₆ H ₆ (ℓ)	C(s)	H – H	C – H	C – C	C = C
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-285,2	-393,5	?					
$\Delta_{comb} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)			-3268					
$\Delta_{vap} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)			43					
$\Delta_{sub} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)				717				
$D(A - B)$ (kJ.mol ⁻¹)					431	414	347	602

Exercice 8 : Production de plâtre

La déshydratation du gypse CaSO₄(H₂O)₂(s) permet d'obtenir le plâtre CaSO₄(H₂O)_{1/2}(s). La réaction, totale, est pratiquée à 400 °C et s'écrit :



- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 400 °C, dans l'approximation d'Ellingham. Conclure quant à la nécessité ou non de chauffer le réacteur.
- Quelle est l'énergie nécessaire pour produire un sac de plâtre du commerce, soit 40 kg, si l'on introduit le gypse à 25 °C dans le four ?
- Pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction, on réalise, à 400 °C, la combustion du charbon : C(s) + O₂(g) = CO₂(g). Le charbon et l'air sont introduits dans le foyer à la température de 25 °C. On utilise le double de la quantité d'air nécessaire (pour s'assurer que la combustion soit bien complète) et les gaz sont évacués à la température du four. Le rendement thermique du four est de 80 %.

Quelle masse de charbon faut-il brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg ?

Données : composition molaire de l'air : 21% de O₂ ; 79% de N₂.

(à 298 K)	gypse	plâtre	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-2021	-1575		-393,5	-241,8	
$c_{p,m}^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186		29,5	38,7		27,7

Exercice 9 : Gaz de ville ou fioul domestique ?

1. Sur le site d'un fournisseur de gaz de ville, on peut lire : « 1 m³ de gaz correspond environ à 10 kWh ». Le gaz de ville est constitué essentiellement de méthane CH₄(g). Cette affirmation est-elle exacte ?
2. Le fioul domestique (ou mazout) utilisé pour le chauffage des habitations a une composition variable selon les fournisseurs et la nature du pétrole d'origine, mais on peut estimer que son pouvoir calorifique moyen est bien représenté si l'on considère que le fioul est un mélange d'alcane constitué de 60 % en masse de dodécane C₁₂H₂₆(ℓ) et de 40 % en masse de tétradécane C₁₄H₃₀(ℓ). La masse volumique du fioul est en moyenne de 0,830 kg.L⁻¹. Le prix moyen du fioul est de 0,68 euro par litre.
Quel est le mode de chauffage le plus économique ?

Données :

(à 298 K)	CH ₄ (g)	C ₁₂ H ₂₆ (ℓ)	C ₁₄ H ₃₀ (ℓ)	CO ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-75	-291	-332	-393	-286

2. Application du second principe à la transformation chimique

Exercice 10 : Pile à combustible

L'une des technologies les plus prometteuses permettant la production d'énergie électrique, tout en limitant celle des gaz indésirables est la pile à combustible. L'équation bilan de son fonctionnement est : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\ell)$. On suppose ici que la pile fonctionne réversiblement à pression et température constantes ($p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$) ; pour une mole d'eau produite, les transferts énergétiques algébriquement reçus par la pile sont notamment :

- un travail molaire électrique utile $W_{e,m}$,
- un transfert thermique molaire $Q_{p,m}$.

Les espèces chimiques intervenant dans la pile sont toutes dans leur état standard. On admet provisoirement (cf. cours d'électrochimie) que $\Delta_r G^\circ = W_{e,m}$.

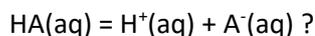
1. Calculer le transfert thermique $Q_{p,m}$ que la pile doit échanger avec le thermostat pour maintenir sa température constante.
2. Comment varierait qualitativement la température de la pile si elle évoluait de manière adiabatique ? Que peut-on en déduire quant aux difficultés technologiques rencontrées ?
3. Calculer le travail électrique utile $W_{e,m}$.
4. Le rendement théorique maximal η de la pile est défini par $\eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$. Justifier le bienfondé de cette définition et calculer numériquement η . Commenter.

Données à 298 K	O ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(ℓ)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-242
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205	131	189

Exercice 11 : Influence de la température sur le pK_a de quelques acides

Dans le *Journal of Chemical Education* (vol. 48, mai 1971), G.V. Calder et T.J. Barton ont rassemblé quelques valeurs de grandeurs thermodynamiques relatives à la dissociation de certains acides dans l'eau. On se place dans l'approximation d'Ellingham. On prendra $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Quelle est la relation liant le pK_a d'un couple acidobasique HA/A⁻ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau :



2. Donner, avec deux chiffres significatifs, les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $T\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ relatives à la dissociation de l'acide trichloroacétique Cl₃-CCOOH dans l'eau, à 25°C.

Données : à 25°C :

Acide HA	pK_a	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CH ₃ COOH	4,76	27	-0,4	-28	-94
Cl-CH ₂ COOH	2,86	16	-4,6	-21	-70
Cl ₃ -CCOOH	0,65	?	6,3	?	?

3. Pour les acides acétique CH₃COOH et 2-chloroacétique Cl-CH₂COOH, comparer les contributions relatives de $\Delta_r H^\circ$ et $T\Delta_r S^\circ$ dans le calcul du pK_a à 25°C. En serait-il de même à température plus élevée ? Qu'en est-il concernant l'acide trichloroacétique Cl₃-CCOOH ?
4. Parmi les trois valeurs de pK_a indiquées dans le tableau, laquelle dépend le plus de la température ? Calculer sa variation ΔpK_a pour une élévation de température de 1°C. Combien de décimales peut-on afficher pour la valeur du pK_a si la température est donnée au degré près ?

Exercice 12 : Mesure de l'enthalpie standard de réaction de la dissociation de N₂O₄(g)

La réaction étudiée est : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ sous une pression de 1 bar. On mesure la densité par rapport à l'air du système à l'équilibre d pour différentes températures :

$T(\text{K})$	318	333	353	373	393	413	453
d	2,34	2,08	1,80	1,68	1,62	1,59	1,59

On rappelle que d est le rapport de la masse molaire moyenne du gaz à la masse molaire de l'air, $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Déterminer la relation entre d et le taux de dissociation α de N₂O₄(g).

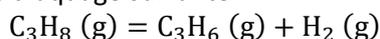
On donne $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

2. Proposer une méthode permettant de déduire des mesures de d la valeur de l'enthalpie standard de réaction de cet équilibre dans l'approximation d'Ellingham. La déterminer numériquement.

Exercice 13 : Craquage du propane

On donne à 298 K :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
C ₃ H ₈ (g)	-103,7	-23,5
C ₃ H ₆ (g)	20,4	62,7

1. Calculer la température d'inversion T_i (température pour laquelle la constante d'équilibre est égale à 1) de la réaction de craquage suivante:



2. On veut convertir du propane en propène, sous 1 bar, avec un taux de conversion de 95%. A quelle température faut-il travailler ?

Exercice 14 : Solubilité du chlorure d'argent

On donne à 298 K :	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
AgCl(s)	-109,7	96
Ag ⁺ (aq)	77,1	74
Cl ⁻ (aq)	-131,2	55

1. Calculer la solubilité de AgCl(s) à 25°C.
2. Déterminer la solubilité de AgCl(s) en fonction de la température. Commenter.

Exercice 15 : Les chlorures de phosphore

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dissociation $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ à 250°C, sous la pression standard. La densité du mélange gazeux obtenu par chauffage du pentachlorure de phosphore pur est $d = 3,90$. On rappelle que d est le rapport de la masse molaire moyenne du gaz à la masse molaire de l'air, $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

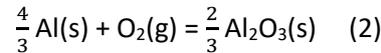
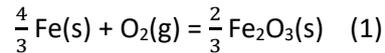
On donne les masses molaires $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{P}} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$ et, à 298 K :

	PCl ₅ (g)	PCl ₃ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-374,9	-287,0

1. Calculer la valeur du coefficient de dissociation α de PCl₅(g). En déduire la valeur de la constante K° de l'équilibre étudié à 250 °C.
2. Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression $p = 4,0 \text{ bar}$?
3. Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction dans l'approximation d'Ellingham. Commenter.
4. Déterminer l'expression de $\ln K^\circ(T)$ pour l'équilibre considéré.
5. À quelle température faut-il opérer, sous la pression standard, pour que le coefficient de dissociation de PCl₅(g) soit de 99% à l'équilibre ?

Exercice 16 : Soudure de deux rails par aluminothermie

On envisage les deux réactions d'oxydation en phase sèche suivantes :



On donne : $\Delta_r G_1^\circ(T) = -540600 + 170,3 T$ (kJ.mol⁻¹)

$\Delta_r G_2^\circ(T) = -1131400 + 224,2 T$ (kJ.mol⁻¹).

1. Montrer que l'aluminium solide réduit l'hématite Fe₂O₃(s).
2. On mélange, à la température initiale $T_i = 300$ K, 2 moles de Fe₂O₃(s) et 4 moles d' Al(s). Les deux solides étant en poudre, on amorce la réaction en enflammant un fragment de magnésium mis en contact avec le mélange, et elle se produit très rapidement. A quelle température les produits de la réaction sont-ils portés ?
3. On utilise cette réaction pour souder deux rails, les rails étant en fer. On amorce la réaction qui se produit encore rapidement. Cependant, à cause de la conductibilité thermique élevée du fer solide, on pourra considérer que 50% de l'énergie thermique fournie par la réaction est perdue et sert uniquement à réchauffer les rails. Quelle masse de rail est alors devenue liquide ?

Données :

$T_{fus}(\text{Fe}) = 1535$ °C ; $\Delta_{fus}H^\circ(\text{Fe}) = 9,1$ kJ.mol⁻¹ ; $M(\text{Fe}) = 56$ g.mol⁻¹ ;

$c_{p,m}^\circ(\text{Fe(s)}) = 25,1$ J.K⁻¹.mol⁻¹ ; $c_{p,m}^\circ(\text{Fe(l)}) = 28,6$ J.K⁻¹.mol⁻¹ ;

$c_{p,m}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = 79,1$ J.K⁻¹.mol⁻¹.

Exercice 17 : Réduction d'un oxyde de nickel par le carbone

On considère les deux équilibres suivants :



1. Exprimer $\Delta_r G_1^\circ(T)$ et $\Delta_r G_2^\circ(T)$. Tracer les courbes correspondantes. Commenter les pentes des droites obtenues.
2. Montrer qu'à partir d'une certaine température, la réduction de l'oxyde de Nickel NiO en nickel Ni par le carbone est possible. Ecrire l'équation bilan associée à la réaction et déterminer cette température.
3. Que se passe-t-il si l'on met à $T = 1000$ K de l'oxyde de Nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière de chaque espèce présente à l'équilibre si l'on a introduit 0,4 mol de NiO et 0,2 mol de C dans une enceinte de volume fixé à $V = 20$ L.
4. Déterminer, pour l'équilibre précédemment obtenu, la pression partielle en monoxyde de carbone CO ainsi qu'en dioxygène O₂.

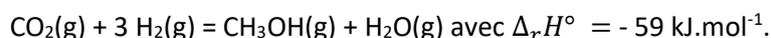
Données :

	CO (g)	NiO (s)	C (s)	Ni (s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5	-244,3			
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	197,6	38	5,7	29,9	205,0

3. Optimisation d'un procédé chimique

Exercice 18 : Optimisation d'un procédé industriel

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation de réaction :



1. Que vaut la variance à l'équilibre chimique ? Commenter.
2. Pour maximiser le rendement de cette synthèse, doit-on :
 - Se placer à haute ou basse température ?
 - Se placer à haute ou basse pression ?
 - Introduire du diazote de façon isotherme et isobare ?
 - Introduire du diazote de façon isotherme et isochore ?

Exercice 19 : Optimisation de la conversion du glycérol

Le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) de formule brute $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ se présente, à température ambiante, sous la forme d'un liquide visqueux, incolore et inodore. Son goût est légèrement sucré. Parmi les voies de valorisation du glycérol, la conversion en acroléine est prometteuse car ce composé, également nommé prop-2-éнал (de formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) est largement utilisé dans l'industrie des matières plastiques et en chimie organique.

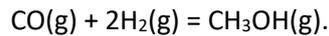
1. Ecrire l'équation de réaction traduisant la conversion du glycérol en acroléine, à 300°C , en considérant toutes les espèces chimiques gazeuses.
2. A l'aide des données thermodynamiques, déterminer les valeurs de l'ensemble des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction et commenter leur valeur.
3. Que vaut la variance de l'équilibre de conversion du glycérol ? Commenter.
4. Un brevet déposé par la société française Arkema pour la conversion du glycérol en acroléine stipule qu'en phase gaz, la transformation est favorisée par l'utilisation de températures élevées et sous vide partiel. Commenter les informations contenues dans ce brevet.

Grandeurs standard de formation à 300°C :

Formule	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{g})$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-597	-88	-244
$\Delta_f G^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-318	-30	-229

Exercice 20 : Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



On donne les grandeurs thermodynamiques suivantes : $\Delta_r H^\circ = -90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, supposée indépendante de la température, et $K^\circ(573 \text{ K}) = 2,5\cdot 10^{-3}$.

1. On désire obtenir, à l'équilibre, à $T = 573 \text{ K}$, en partant des proportions stoechiométriques en CO et H_2 , un rendement en méthanol égal à 70 %. Quelle pression doit-on imposer ?
2. En opérant à $P = 200 \text{ bar}$, quelle doit être la température T pour que le rendement en méthanol gazeux à l'équilibre soit égal à 70 % ?
3. En opérant à $P = 200 \text{ bar}$ et $T = 573 \text{ K}$, on fait réagir avec 2 moles de dihydrogène n moles de dioxyde de carbone, n variant entre 0,1 mol et 5 mol. H_2 étant le réactif le plus cher, on le prend comme référence pour définir le rendement de la réaction. On trace les variations du rendement de la réaction et de la fraction molaire en CH_3OH du mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de n :



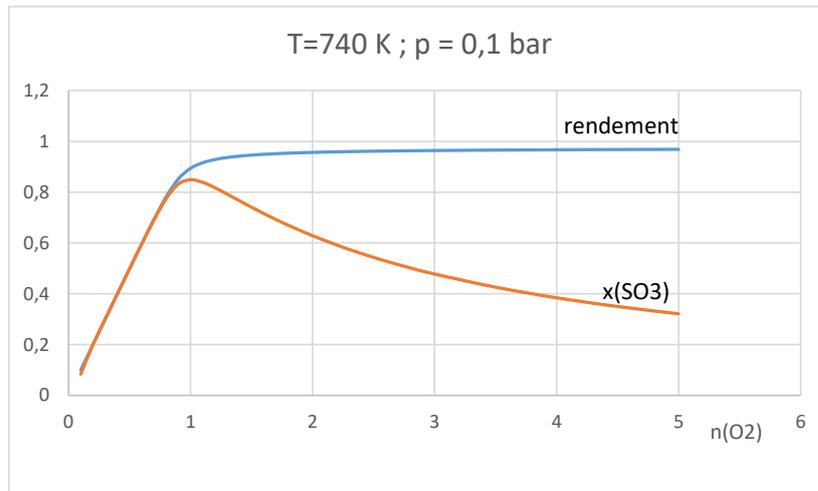
- a) Expliquer comment on peut obtenir ces courbes par le calcul.
- b) Quelle valeur de n vous semble optimale ? Commenter.
- c) Que vaut, pour cette valeur de n la variance à l'équilibre chimique ? Commenter.

Exercice 21 : Préparation du trioxyde de soufre par le procédé de contact

Le trioxyde de soufre SO_3 est obtenu industriellement par oxydation du dioxyde de soufre selon la réaction : $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\text{SO}_3\text{(g)}$. Les variations de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de la température sont données par : $\ln K^\circ(T) = \frac{22610}{T} - 21,55$.

1. Quelle est l'enthalpie standard de réaction de cette synthèse ? Commenter.
2. Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le « procédé de contact », la réaction est effectuée à environ 740 K en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium, V_2O_5 . La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ?
3. On part d'un mélange gazeux constitué initialement de n_1 moles de dioxyde de soufre, de n_1 moles de dioxygène et de $4n_1$ moles de diazote, porté à la température $T_1 = 740 \text{ K}$ fixée, sous une pression p fixée. Quel est le réactif limitant vis-à-vis de la réaction dans ce mélange ?

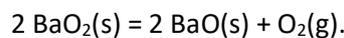
4. En partant du mélange précédent, on souhaite obtenir un rendement de 90% en trioxyde de soufre à l'équilibre. A quelle pression p doit-on travailler pour obtenir ce rendement de 90% ?
5. Comment évolue le rendement lorsqu'on augmente la pression, à température constante ?
6. Calculer le rendement de la synthèse à la pression de 1 bar et à la température $T_1 = 740$ K, ce qui représente les conditions de la synthèse industrielle de SO_3 .
7. En opérant sous une pression de 0,1 bar et à une température de 740 K, on fait réagir 2 moles de SO_2 et un nombre n de moles de O_2 variable (n variant entre 0,1 mol et 5 mol). On prend SO_2 comme réactif de référence pour définir le rendement de la réaction. On trace les variations du rendement de la réaction et de la fraction molaire en SO_3 du mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de n :



- a) Quelle valeur de n vous semble optimale ? Commenter.
- b) Que vaut, pour cette valeur de n la variance à l'équilibre chimique ? Commenter.

Exercice 22 : Obtention de dioxygène par dissociation du peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



On introduit $n = 0,05$ mol de $\text{BaO}_2(\text{s})$ dans un récipient de volume $V = 2,4$ L invariable, vide d'air. La température est portée à $T = 1000$ K. Une fois l'équilibre atteint, on mesure une pression

$p = 0,166$ bar.

1. Déterminer la pression partielle en dioxygène p_{O_2} et les quantités de matière du réactif et des produits à l'équilibre.
2. Au système précédent, on ajoute :
 - Ou bien du dioxygène : que se passe-t-il ?
 - Ou bien de l'oxyde $\text{BaO}(\text{s})$: que se passe-t-il ?
3. On reproduit l'expérience initiale en imposant d'autres valeurs de la température et on constate que la pression mesurée à l'équilibre croît avec la température imposée. La réaction est-elle exo ou endothermique ?
4. Que vaut la variance du système à l'équilibre chimique ? Commenter.
5. Quelles sont les espèces présentes si on maintient la pression constamment en-dessous de la pression d'équilibre ? Que vaut alors la variance ?

6. Reprendre la question précédente si on impose une pression constamment supérieure à la pression d'équilibre.
7. Le système en équilibre de la question 1 est porté à $T = 1200$ K. A cette température, la constante d'équilibre vaut $K^\circ(1200) = 1,245$. Quelles sont la pression partielle en dioxygène p_{O_2} et les quantités de matière du réactif et des produits lorsque le système n'évolue plus ?
8. Dans le même récipient, à $T = 1200$ K, on introduit n mol de dioxygène. La pression s'établit à 1,66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont les quantités de matière du réactif et des produits lorsque le système n'évolue plus ? Combien de moles de dioxygène a-t-on introduit ?