

TĐ N°5 – Chimie

EXERCICE 1 : « Gaz à l'eau »

On considère la réaction de conversion du méthane, dite réaction du « gaz à l'eau » :

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$; cette réaction est envisagée à une température supérieure à 400 K où toutes les espèces sont gazeuses.

La pression totale du système sera prise égale à 1 bar (sauf dans certaines questions où les conditions seront précisées).

Dans l'hypothèse d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ(T) = 206\,100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(T) = 214,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

1. On mélange à 800 K sous 1 bar :

CH_4	H_2O	CO	3H_2
0.2 mol	0.1 mol	0.1 mol	0.6 mol

Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

2. Reprendre la question à $T = 600 \text{ K}$ dans les mêmes conditions.
3. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 1200 K en utilisant la loi de Van't Hoff. Comparer les différentes valeurs de K° obtenues à différentes températures ; conclure quant à l'influence de T sur la réaction. Pouvez-vous généraliser ?
4. Déterminer l'état final du système avec les conditions initiales $T = 1200 \text{ K}$ et les quantités de matière initiales du tableau.
5. On augmente la pression, les autres variables intensives étant fixées ; En étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens de déplacement de l'équilibre.
6. On ajoute un gaz inerte au mélange obtenu en 4. les variables intensives étant fixées. Prévoir le comportement du système. Les proportions à l'équilibre interviennent-elles ?
7. On ajoute maintenant du méthane à T , P et $n_{\neq \text{CH}_4}$ constants. En étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens d'évolution du système.
8. On reprend la même question mais en ajoutant cette fois-ci du monoxyde de carbone. Montrer que le sens d'évolution dépend de la proportion initiale de CO dans le mélange de départ ; reprendre les résultats de la question 4. pour conclure dans ce cas.

EXERCICE 2 : Synthèse de l'eau

Ecrire la réaction standard de formation de l'eau à 400 K

Etudier l'influence sur cet équilibre :

- de la température ($\Delta_r H^\circ = -332 \text{ kJmol}^{-1}$)
- de la pression ; pouvez-vous avec l'exercice précédent en tirer une loi générale ?
- de l'ajout d'un constituant inerte gazeux ; même question quant à une généralisation des résultats.

On travaille à pression et température constante ; dans quelles proportions initiales doit-on se placer pour obtenir une pression en vapeur d'eau maximale à l'équilibre.

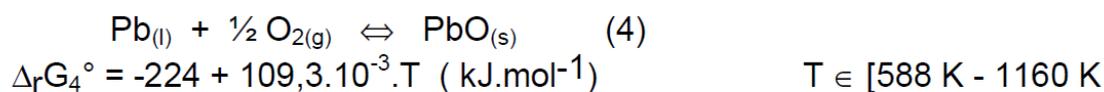
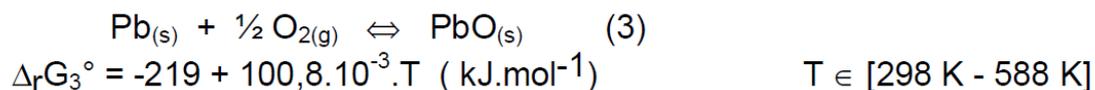
EXERCICE 3 : Elaboration de l'argent par « coupellation » (E3A extrait)

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	Entropie molaire standard à 298 K : S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Température de fusion T_f (K)	Enthalpie standard de fusion: $\Delta_r H_f^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Ag (s)	0	42,5	1235	11,3
Ag ₂ O (s)	-31,0	121,3	décompositon	
PbO(s)	-219,0	66,5	1160	11,7
Pb (s)	0	64,8	588	5,0
O ₂ (g)	0	205,0		

Masses volumiques : Argent liquide : $\rho_{Ag(l)} = 9750 \text{ kg.m}^{-3}$
Oxyde de plomb liquide : $\rho_{PbO(l)} = 9500 \text{ kg.m}^{-3}$

1. Rappeler le sens de l'expression "approximation d'Ellingham".
Elle sera appliquée dans toute la suite de cette partie.
- 2*a. Ecrire la réaction (1) d'oxydation de l'argent solide rapportée à une demi-mole de dioxygène.
Calculer la variance du système et commenter la valeur obtenue.
- 2*b. Démontrer la loi de Van't Hoff. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K. Quelle est l'influence de la température sur l'oxydation de l'argent ?
- 2*c. Justifier le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$ en fonction de la température, dans l'intervalle [298 K - 1235 K].
- 2*d. L'air sec sous une pression de 1 bar est-il susceptible de corroder l'argent à 298 K ? On raisonnera sur l'enthalpie libre de réaction
- 2*e. A partir de quelle température l'argent est-il stable dans l'air sec sous une pression de 1 bar ?
3. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_2^\circ$ correspondant à la réaction (2) d'oxydation de l'argent liquide, dans l'intervalle de température [1235 K - 1400 K]. *Dans ce problème la transformation de l'oxyde d'argent solide à haute température sera négligée.*
4. Représenter sous forme graphique les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$ et $\Delta_r G_2^\circ$ en fonction de la température. Les échelles suivantes sont imposées :
 - en abscisse 1 cm / 100 K (domaine de 0 à 1400 K),
 - en ordonnée 1 cm / 20 kJ.mol⁻¹ (domaine de - 220 à 80 kJ.mol⁻¹).
5. L'évolution de la pente des droites était-elle prévisible ?

6*a. Les enthalpies libres standard des réactions suivantes s'écrivent :



Représenter ces droites sur le graphe précédent.

6*b. Ecrire la réaction (5) relative à l'oxydation du plomb intervenant à une température supérieure à 1160 K. Déterminer l'expression de son enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_5^\circ$ en fonction de la température.

Ajouter le tracé de $\Delta_r G_5^\circ$ sur le même graphe. Justifier l'évolution de la pente du tracé de part et d'autre de la température $T = 1160 \text{ K}$.

7. En pratique, l'oxydation du mélange plomb/argent est réalisée en insufflant un courant d'air sec sous une pression $P = 1 \text{ bar}$, à 1373 K . Justifier cette opération et décrire le procédé de récupération de l'argent.