

# TD physique 11

## Thermochimie 2

### Exercice 1

On met 0,5 mol de  $\text{PCl}_5$  dans un récipient fermé de volume 2 L à la température de  $180^\circ\text{C}$ . Le  $\text{PCl}_5$  se décompose selon la réaction suivante en phase gazeuse :



La constante d'équilibre, à la température donnée ci dessus, est égale à 8.

1. Calculer la pression initiale.
2. Calculer la pression à l'équilibre.
3. Que se passe-t-il si on ajoute 1 mole de  $\text{Cl}_2$  ? (sans modifier ni le volume ni la température).

### Exercice 2

On considère l'équilibre de synthèse de l'ammoniac  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  à la température de 723 K et sous une pression de 300 bar (tous les constituants sont gazeux). L'enthalpie standard de réaction à cette température est de  $-118 \text{ kJ/mol}$ .

1. Dans quel sens faut-il modifier la pression ou la température pour favoriser la synthèse ? Dans quel sens l'ajout d'un gaz inactif à P et T fixées fait-il évoluer la réaction ?

2. Le mélange initial contient 0,1 mol de diazote et 0,3 mol de dihydrogène. Calculer les quantités de matière à l'équilibre, sachant que la fraction molaire en diazote vaut 0,167 dans le mélange final.

3. En déduire la constante d'équilibre ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction à cette température.

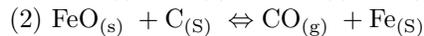
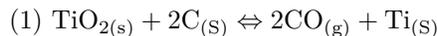
4. Déterminer le sens d'évolution lorsque, à partir de la situation d'équilibre précédente on ajoute une petite quantité de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  ou  $\text{NH}_3$ . Préciser si chacune de ces conclusions est générale pour cet équilibre ou si elle dépend des quantités de chaque constituant.

5. Déterminer la variation d'avancement ( que l'on considère comme petite ) lorsque :

- On augmente la température de 20 K, à P fixée
- On augmente la pression de 20 bar, à T fixée

### Exercice 3

On considère les équilibres suivants :



1) A l'équilibre et à  $T = 1600 \text{ K}$ ,  $P_{\text{CO}} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  pour l'équilibre (1) et  $P_{\text{CO}} = 8,8 \cdot 10^{20} \text{ bar}$  pour (2). Calculer la valeur de la constante d'équilibre et de l'enthalpie libre standard de réaction à 1600 K pour chaque équilibre.

2) Refaire le calcul de  $\Delta_r G^\circ$  à 1600 K à partir des données ci-dessous.

3) Dans un réacteur de volume 10 litres, maintenu à 1600 K, on place 0,1 mol de  $\text{TiO}_2$ ; 0,1 mol de  $\text{FeO}$  et 0,3 mol de C (graphite). Prévoir l'état final du système (notamment la pression).

On donne en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  les enthalpies standard de formation,  $\Delta_f H^0$  :

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$
-944,7	-110,5	272,0	-763,2

On donne en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  les entropies molaires standard,  $S^0$  :

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{Ti}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
50,3	30,6	354,8	5,7	197,6	57,5	27,3	223	205

## Exercice 4

L'oxyde de mercure se dissocie en mercure et en dioxygène selon l'équilibre suivant :



Une masse  $m$  d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume  $V = 1,00\text{L}$ . porté à une température de  $500^\circ\text{C}$ . La pression d'équilibre vaut  $P = 3,90\text{ bar}$ .

1) Montrer que l'équilibre ne s'établit que si  $m$  est supérieure à une valeur  $m_0$  que l'on déterminera.

2) On considère un système contenant à l'équilibre les produits et réactif. Préciser l'évolution du système lorsque l'on introduit à volume et température constants :

a) de l'oxyde de mercure (II) .

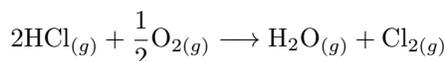
b) du dioxygène.

c) Du mercure liquide en excès (le système contenant alors du mercure liquide et du mercure vapeur à l'équilibre).

Données :  $M_{\text{Hg}} = 200,6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 5

On considère l'oxydation en phase gazeuse du chlorure d'hydrogène par le dioxygène (réaction de Deacon) :



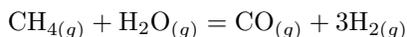
Cette réaction présente un intérêt industrielle important dans le cas d'un couplage avec des réactions de chloration de produits organiques. Le dichlore est le réactif des processus de chloration et le chlorure d'hydrogène est le produit obtenu. La réaction de Deacon permet de recycler le chlorure d'hydrogène en dichlore.

1. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à  $298\text{K}$  et à  $600\text{K}$ .

2. A pression constante  $P^0$  et à la température  $T = 600\text{K}$ ,  $n_0 = 1$  mol de dioxygène et  $n_0 = 1$  mol de chlorure d'hydrogène réagissent pour conduire à un état d'équilibre. Déterminer les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

## Exercice 6

Pour éviter de stocker le dihydrogène, on peut équiper une pile à combustible d'un organe appelé reformeur dans lequel le dihydrogène est produit à partir d'un hydrocarbure. Dans le ce cas de la pile installé par EDF en Seine et Marne, le dihydrogène est obtenue par reformage d'un gaz naturel. L'équation-bilan de la réaction mise en jeu est :



1. Calculer à  $298K$  les grandeurs standard de réaction associées à l'équilibre. Calculer la constante d'équilibre.
2. Etudier l'influence d'une augmentation de température à pression constante ainsi que l'augmentation de pression à température constante sur le rendement en dihydrogène.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de nickel, à la température  $T = 1073K$  et sous pression  $P^\circ$ .

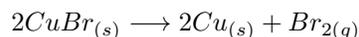
3. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à  $T = 1073K$ . Calculer les pressions partielles des différents gaz sachant que l'on part d'un mélange équimolaire méthane/eau.

4. Etudier l'influence d'un ajout d'eau à pression et température constantes sur le rendement en dihydrogène.

Espèce chimique	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CH_{4(g)}$
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-137,2	0	-228,6	-50,3
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-110,5	0	-241,8	-74,4

## Exercice 7

On considère la réaction suivante :



La vapeur de dibrome est assimilée à un gaz parfait.

1. A l'équilibre on mesure :  $P_1 = 6,71 \cdot 10^{-3}$  bar et  $T_1 = 450$  K; puis  $P_2 = 6,71 \cdot 10^{-1}$  bar et  $T_2 = 550$  K. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .
2. Déterminer l'enthalpie standard de réaction puis l'entropie standard de réaction en les considérant indépendantes de la température. Le signe de l'entropie standard de réaction était-il prévisible ?
3. Dans un récipient vide d'air, de volume  $V = 10$  L, on place 0,50 mol de bromure de cuivre (I) à la température  $T = 500K$ . Déterminer l'état d'équilibre.
4. Quel volume faudrait-il pour que tout le bromure de cuivre (I) disparaisse ?