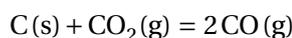


## TD de thermochimie n° 2

## Application du second principe (partie 1)

## 1 — Réaction de Boudouard

Pour la réaction de Boudouard



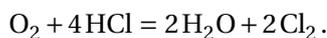
on donne  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 120,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = 172,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. En déduire  $\Delta_r G^\circ(400\text{ K})$  en considérant que  $\Delta_r H^\circ$  reste constant sur cet intervalle de température.

2. Peut-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  ?

## 2 — Équilibre de Deacon

On peut régénérer le dichlore à partir du chlorure d'hydrogène selon la réaction en phase gazeuse



On donne  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = -114\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de HCl(g).

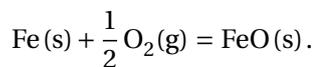
2. On se place dans l'approximation d'Ellingham. Calculer  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$ , puis exprimer  $\Delta_r G^\circ(T)$ .

Données à 298 K :

Espèce	HCl(g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		-242
$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-95,3	-229

## 3 — Formation du monoxyde de fer

On considère la réaction



On donne l'enthalpie libre standard de formation du monoxyde de fer solide à trois températures différentes :

$$\Delta_f G^\circ(900\text{ K}) = -205,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f G^\circ(1000\text{ K}) = -199,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f G^\circ(1100\text{ K}) = -193,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

## 4 — Dissociation du carbonate de calcium

Dans un récipient de 10 L, on introduit 20 g de calcaire CaCO<sub>3</sub> à 820 °C. Il se produit la réaction



On mesure une pression  $P = 0,2\text{ bar}$ . Le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait.

1. Écrire les activités et les potentiels chimiques des constituants. Calculer l'avancement de la réaction.

2. Quelle est la masse minimum de calcaire à introduire pour mesurer  $P = 0,2\text{ bar}$  ?

3. Peut-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  ?

On donne les masses molaires :

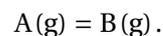
$$M(\text{C}) = 12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{O}) = 16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{Ca}) = 40\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

## 5 — Équilibre d'isomérisation

On étudie à 25 °C et sous  $P = 5\text{ bar}$ , l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane A(g) et le butane B(g) :



On donne à 25 °C :  $\mu^\circ(\text{A}) = -17,98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\mu^\circ(\text{B}) = -15,71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction,  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$ .

2. On part d'une mole d'isobutane pur.

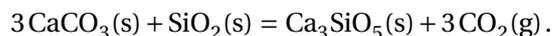
Exprimer l'enthalpie libre  $G(T, P, \xi)$  du système chimique étudié pour un avancement  $\xi$ .

3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G(T, P, \xi)$ . Déterminer la valeur de  $\xi_{\text{éq}}$  et la constante d'équilibre à 25 °C.

## 6 — Fabrication du ciment

Le ciment Portland est élaboré par réaction d'un mélange de calcaire CaCO<sub>3</sub>(s) et d'argile (mélange de SiO<sub>2</sub>(s) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)) dans un four chauffé à  $T = 1700\text{ K}$  sous la pression  $P = 1\text{ bar}$ .

Le constituant principal du ciment non hydraté est le silicate de calcium, formé par la réaction



1. Calculer pour cette réaction l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et la constante d'équilibre. Commenter le signe de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$ .

2. Déterminer l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de calcaire en ciment.

On donne à 1700 K les enthalpies standard de formation (en kJ·mol<sup>-1</sup>) et les entropies molaires standard (en J·K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) :

	CaCO <sub>3</sub> (s)	SiO <sub>2</sub> (s)	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> (s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_r H^\circ$	-1206	-910	-2930	-393
$S_m^\circ$	92,29	41,28	130,5	213,6

On donne les masses molaires :

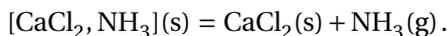
$$M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{Ca}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 7 — Décomposition d'un complexe solide

On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide chlorure de calcium-ammoniac :



1. On mesure la pression en ammoniac à l'équilibre  $P_{\text{éq}}$  en fonction de la température  $T$  et on obtient la relation

$$\ln \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} = A - \frac{B}{T}$$

avec  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $A = 19,38$  et  $B = 9380 \text{ K}$ .

Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction. Le signe de l'entropie standard de réaction était-il prévisible?

2. Dans un réacteur initialement vide, on introduit  $n = 0,100 \text{ mol}$  de  $[\text{CaCl}_2, \text{NH}_3]$ . La température est alors fixée à  $T = 500 \text{ K}$  et la pression à  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

2.a) L'équilibre peut-il être atteint? Quel est l'état final du système?

2.b) Calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par le système entre l'état initial et l'état final.

## 8 — Étude d'un équilibre

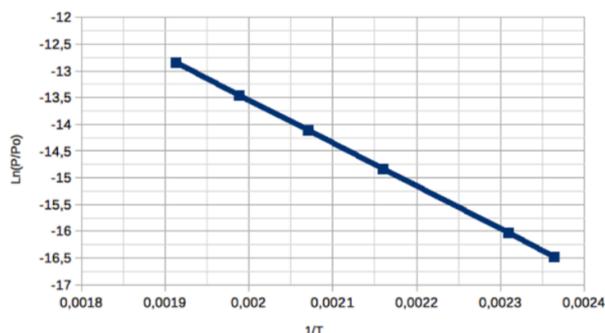
On étudie l'équilibre



On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On place un excès de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  dans une enceinte initialement vide maintenue à une température constante  $T$  et on mesure la pression de l'enceinte  $P$  à l'équilibre.

On donne la courbe  $\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (en  $\text{K}^{-1}$ ).



Une régression linéaire donne

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = -\frac{8008}{T} + 2,5.$$

1. Déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction de l'équilibre considéré. Commenter les résultats obtenus.

2. Dans un récipient de volume  $V = 1 \text{ L}$ , on introduit à  $473 \text{ K}$ ,  $0,01 \text{ mol}$  de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$ . Déterminer l'état final en calculant les quantités de matière à l'équilibre.

## 9 — Purification d'un coupe pétrolière

Certaines coupes pétrolières contiennent du thiophène ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ), composé soufré néfaste.

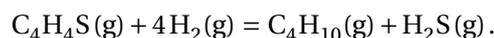
On donne à  $T = 298 \text{ K}$  les grandeurs de formation (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) suivantes :

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell)$	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	117	80	-127	-21
$\Delta_f G^\circ$	123	120	-14	-32

On suppose  $\Delta_f H^\circ$  et  $\Delta_f S^\circ$  indépendants de  $T$ .

1. Déterminer la pression de vapeur saturante du thiophène à  $298 \text{ K}$ .

2. On envisage l'élimination du thiophène par la réaction



2.a) Pour cette réaction, déterminer, à la température  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$  et  $K^\circ$ .

2.b) Déterminer  $K^\circ(700 \text{ K})$ .

2.c) Le réacteur, maintenu à pression constante, contient un mélange initial de 1 mole de thiophène et 6 moles de  $\text{H}_2$ . La constante d'équilibre à la température du réacteur est  $K^\circ = 10$ . Quelle doit être la pression par que, à l'équilibre, il ne reste plus que 0,1 % du thiophène initial?

## 10 — Dimérisation du dioxyde d'azote

On introduit dans un récipient de volume  $V = 1,0 \text{ L}$ , à la température  $T = 298 \text{ K}$ ,  $n_0 = 12,5 \text{ mmol}$  de tétraoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Un capteur de pression donne la pression totale  $P$  dans le récipient. Il se produit une dissociation partielle selon



1. Sachant que la pression finale  $P_f$  dans le récipient est égale à  $0,39 \text{ bar}$ , calculer l'avancement  $\xi$  de la réaction.

2. Déterminer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  à  $298 \text{ K}$ .

3. On désire déterminer  $\Delta_r H^\circ$  entre  $298 \text{ K}$  et  $348 \text{ K}$ . On suppose cette grandeur constante sur ce domaine de température.

Proposer une méthode utilisant le matériel suivant : récipient de volume  $V = 1 \text{ L}$ , thermostat réglable, thermomètre et capteur de pression.

On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$