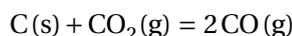


## TD de thermochimie n° 2

## Solution

## 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. On a  $\Delta_r G(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Il faut déterminer  $\Delta_r S^\circ$  pour pouvoir calculer  $\Delta_r G^\circ(T)$  à une autre température. En particulier, à  $T = 298\text{ K}$ , on a

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298\text{ K})}{298} = 175,5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

On a alors

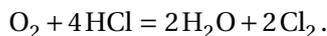
$$\Delta_r G^\circ(400\text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 400\Delta_r S^\circ = 172,5 - 400 \times 0,1755$$

soit  $\Delta_r G^\circ(400\text{ K}) = 102,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on peut donc prévoir que  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce que confirme le calcul précédent.

## 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. On peut écrire

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) \\ &\quad - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) \end{aligned}$$

car  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  sont dans leur état standard de référence sous phase gazeuse dans les conditions données.

On en déduit

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = \frac{2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ}{4}$$

soit  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) = -92,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2. À partir des grandeurs de formation, on peut calculer

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f G^\circ(\text{HCl})$$

soit  $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = -76,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

À  $T = 298\text{ K}$  on a

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 298\Delta_r S^\circ$$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(298\text{ K})}{298} = -124,8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

On en déduit, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -114 + 0,1248T.$$

## 3 — Formation du monoxyde de fer

L'enthalpie libre standard de réaction est fonction affine de la température, selon

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

On détermine la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression (à la calculatrice), et on obtient

$$\Delta_r H^\circ = -263,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ = -64\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

- La réaction est exothermique.
- Le signe  $\Delta_r S^\circ < 0$  était prévisible, la réaction s'accompagnant de la diminution de la quantité de gaz.

## 4 — Dissociation du carbonate de calcium

Dans un récipient de 10 L, on introduit 20 g de calcaire  $\text{CaCO}_3$  à  $820\text{ }^\circ\text{C}$ . 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. Pour les espèces solides, les activités sont

$$a(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{CaO}(\text{s})) = 1.$$

Le  $\text{CO}_2$  étant seul gaz présent, sa pression partielle est égale à la pression totale  $P$ . On a donc

$$a(\text{CO}_2) = \frac{P}{P^\circ}.$$

On a  $n(\text{CO}_2) = \xi$ ; l'équation d'état du gaz parfait s'écrit alors

$$PV = \xi RT.$$

On en déduit

$$\xi = \frac{PV}{RT} = \frac{0,2 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times (820 + 273)}$$

soit  $\xi = 2,20 \times 10^{-2}\text{ mol}$ .

2. D'après la stœchiométrie de la réaction, il faut introduit  $n_0 = \xi$  moles de carbonate de calcium.

La masse molaire de  $\text{CaCO}_3$  est  $M = 100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il faut donc introduire une masse  $m = \xi M$ , soit  $m = 2,2\text{ g}$ .

3. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz; on en déduit  $\Delta_r S^\circ > 0$ .

## 5 — Équilibre d'isomérisation

1. L'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques standard :

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A})$$

soit  $\Delta_r G^\circ = 2,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2. Pour un avancement  $\xi$ , partant d'une mole d'isobutane, on a

$$n(\text{A}) = 1 - \xi \quad \text{et} \quad n(\text{B}) = \xi.$$

La quantité totale de gaz étant de 1 mole tout au long de la réaction, les pressions partielles des espèces sont

$$P(\text{A}) = (1 - \xi)P \quad \text{et} \quad P(\text{B}) = \xi P.$$

L'enthalpie libre s'exprime en fonction des potentiels chimiques selon

$$G(T, P, \xi) = n(\text{A})\mu(\text{A}) + n(\text{B})\mu(\text{B}).$$

On a

$$\mu(\text{A}) = \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \left[ \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right]$$

et

$$\mu(\text{B}) = \mu^\circ(\text{B}) + RT \ln \left[ \frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

d'où

$$G(\xi) = \mu^\circ(\text{A}) + \xi(\mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A})) + (1 - \xi)RT \ln \left[ \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} \right] + \xi RT \ln \left[ \frac{\xi P}{P^\circ} \right]$$

3. L'enthalpie libre de réaction est donnée par

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) - RT \ln \frac{(1 - \xi)P}{P^\circ} - RT \frac{(1 - \xi)}{1 - \xi} + RT \ln \frac{\xi P}{P^\circ} + \xi \frac{RT}{\xi}$$

soit

$$\Delta_r G = \mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \left( \frac{\xi}{1 - \xi} \right).$$

L'équilibre est donné par  $\Delta_r G(\xi_{\text{éq}}) = 0$ , soit

$$\mu^\circ(\text{B}) - \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln \frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} = 0.$$

On a donc

$$\frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} = \exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)$$

d'où

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{\exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)}{1 + \exp \left( \frac{\mu^\circ(\text{A}) - \mu^\circ(\text{B})}{RT} \right)}.$$

On calcule  $\xi_{\text{éq}} = 0,29$ .

On peut calculer la constante d'équilibre à partir de

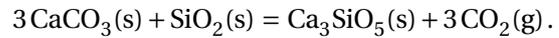
$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0.$$

À  $T = 298 \text{ K}$  on obtient  $K^\circ = 0,40$ .

## 6 — Fabrication du ciment

Le ciment Portland est élaboré par réaction d'un mélange de calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et d'argile (mélange de  $\text{SiO}_2(\text{s})$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ) 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. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2)$$

soit  $\Delta_f H^\circ = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_f H^\circ > 0$  : la réaction est **endothermique**.

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3S_m^\circ(\text{CO}_2) - 3S_m^\circ(\text{CaCO}_3) - S_m^\circ(\text{SiO}_2)$$

soit  $\Delta_r S^\circ = 453,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On a  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui est prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

2. La masse molaire du calcaire est  $M = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Une tonne de calcaire correspond donc à  $n = \frac{10^6}{100}$  soit  $n = 10^4 \text{ mol}$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

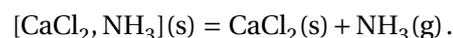
La quantité de calcaire en cours de réaction étant  $n - 3\xi$ , la fin de réaction correspond à  $\xi_f = n/3$ .

L'énergie nécessaire est donnée par  $\Delta H = Q_p = \xi_f \Delta_r H^\circ$ ,

soit  $Q_p = 1,4 \times 10^6 \text{ kJ}$ .

## 7 — Décomposition d'un complexe solide

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



1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\text{CaCl}_2(\text{s})) \cdot a_{\text{éq}}(\text{NH}_3(\text{g}))}{a_{\text{éq}}([\text{CaCl}_2, \text{NH}_3](\text{s}))} = \frac{P_{\text{éq}}(\text{NH}_3)}{P^\circ}$$

soit  $K^\circ = \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ}$  car l'ammoniac est le seul gaz présent.

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P_{\text{éq}}}{P^\circ} \\ &= -RT \left[ A - \frac{B}{T} \right] = RB - RAT.\end{aligned}$$

En identifiant avec  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , on obtient

$$\Delta_r H^\circ = RB \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = RA,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 77,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

**2.a)** On cherche à savoir si l'équilibre peut-être réalisé à 500 K sous la pression  $P^\circ = 1$  bar.

À  $T = 500$  K, la pression est entièrement déterminée à l'équilibre et vaut

$$P_{\text{éq}} = P^\circ \exp \left( A - \frac{B}{T} \right) = 1,86 \text{ bar}.$$

**L'équilibre ne peut donc pas être atteint** dans les conditions initiales données.

Comme  $Q_r = \frac{P}{P^\circ} = 1$  dans les conditions de l'expérience, on peut former

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = RT \ln \frac{P^\circ}{P_{\text{éq}}}.$$

On a donc  $\Delta_r G < 0$  : la réaction évolue dans le sens de la décomposition du complexe, jusqu'à sa disparition.

Dans l'état final, on a donc 0,1 mol de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  et de  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

**2.b)** L'avancement final vaut  $\xi_f = n = 0,1$  mol. Le transfert thermique reçu par la système au cours de la réaction vaut donc  $Q = n\Delta_r H^\circ$ , soit  $Q = 7,79 \text{ kJ}$ .

## 8 — Étude d'un équilibre

1. Lorsque l'équilibre est réalisé, on a

$$K^\circ(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\text{CuBr}(\text{s}))^2 \cdot a_{\text{éq}}(\text{Br}_2(\text{g}))}{a_{\text{éq}}(\text{CuBr}_2(\text{s}))^2} = \frac{P_{\text{éq}}(\text{Br}_2)}{P^\circ}$$

soit  $K^\circ = \frac{P}{P^\circ}$  car le dibrome est le seul gaz présent.

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

Par définition de la constante d'équilibre, on a

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= -RT \ln K^\circ(T) = -RT \ln \frac{P}{P^\circ} \\ &= -RT \left[ 2,5 - \frac{8008}{T} \right] = 8008R - 2,5RT.\end{aligned}$$

En identifiant avec  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , on obtient

$$\Delta_r H^\circ = 8008R \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 2,5R,$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 66,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est **endothermique** car  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

Le signe  $\Delta_r S^\circ > 0$  était prévisible car la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

**2.** Calculons la pression à l'équilibre à  $T = 473$  K :

$$P = P^\circ \exp \left( 2,5 - \frac{8008}{473} \right) = 5,4 \times 10^{-2} \text{ Pa}.$$

Soit  $n_0$  la quantité de  $\text{CuBr}_2$  introduite. À chaque instant, on a

$$n(\text{CuBr}_2) = n_0 - 2\xi; \quad n(\text{CuBr}) = 2\xi; \quad n(\text{Br}_2) = \xi.$$

À l'équilibre, l'équation d'état des gaz parfait permet d'écrire

$$PV = \xi_{\text{éq}} RT$$

d'où

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{PV}{RT} = \frac{5,4 \times 10^{-2} \times 10^{-3}}{8,41 \times 473} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol}.$$

On a donc

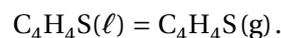
$$n(\text{CuBr}_2)_{\text{éq}} = 0,01 \text{ mol}, \quad n(\text{CuBr})_{\text{éq}} = 2,8 \times 10^{-8} \text{ mol},$$

$$n(\text{Br}_2)_{\text{éq}} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ mol}.$$

## 9 — Purification d'un coupe pétrolière

1. La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle se produit l'équilibre diphasé liquide-vapeur.

Considérons la transformation



Son enthalpie standard de réaction est

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\ell)) = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La constante d'équilibre a s'exprime en fonction des activités des constituants à l'équilibre, soit

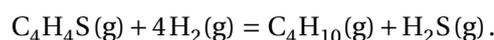
$$\Delta_r G^\circ = \frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ}.$$

D'après la relation  $\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$ , on en déduit

$$P_{\text{sat}} = P^\circ \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) = 0,30 \text{ bar}.$$

La pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K vaut  $P_{\text{sat}} = 0,30 \text{ bar}$ .

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



2.a) On détermine

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g}))$$

soit  $\Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

De même on obtient  $\Delta_r G^\circ = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

On obtient  $K^\circ = 4,3 \times 10^{29}$ .

2.b) On utilise la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

d'où

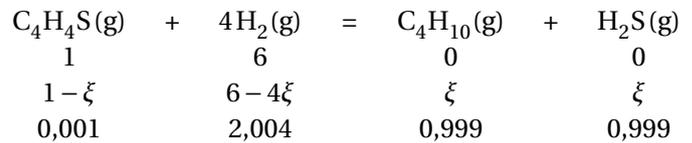
$$\ln K^\circ(T') - \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right).$$

On a donc

$$K^\circ(T') = K^\circ(T) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)\right).$$

On calcule  $K^\circ(700 \text{ K}) = 8,8 \times 10^2$ .

2.c) Complétons le tableau d'avancement. L'équilibre cherché correspond à  $\xi_{\text{éq}} = 0,999 \text{ mol}$ .



La quantité totale de gaz dans l'état d'équilibre vaut  $n_g = 4,003 \text{ mol}$ .

L'activité d'une espèce gazeuse  $B_i$  s'écrit

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_g} \frac{P}{P^\circ}.$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{a(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot a(\text{H}_2\text{S})}{a(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot a(\text{H}_2)^4}$$

soit

$$K^\circ = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot n(\text{H}_2\text{S})}{n(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \cdot n(\text{H}_2)^4} n_g^3 \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

$$= \frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \times (4,003)^3 \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3.$$

On en déduit

$$P = \frac{4,003}{10^{1/3}} \left( \frac{0,999 \times 0,999}{0,001 \times (2,004)^4} \right)^{1/3} P^\circ.$$

On calcule  $P = 7,3 \text{ bar}$ .