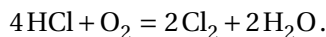


## TD de thermochimie n° 2

## Application du second principe (partie 2)

## 1 — Autour du chlore

Pour obtenir du dichlore à partir de chlorure d'hydrogène, on utilise la réaction ci-dessous en phase gazeuse homogène.



1. On fait réagir dans les proportions stœchiométriques sous la pression atmosphérique normale du chlorure d'hydrogène avec de l'oxygène. Lorsque l'équilibre est atteint, on mesure le taux de HCl restant. Il vaut 0,49 à 650 °C et 0,72 à 450 °C.

Calculer les constantes d'équilibre pour ces deux températures puis l'enthalpie standard de réaction supposée être quasi-constante en fonction de la température.

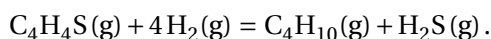
2. Pour optimiser la réaction, faut-il plutôt augmenter ou abaisser la température ?

3. Pour optimiser la réaction, faut-il plutôt augmenter ou abaisser la pression ?

## 2 — Élimination du thiophène

Une coupe pétrolière contient, entre autres, du thiophène de formule  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ .

Hubert-Félix souhaite éliminer le thiophène présent, en utilisant la réaction en phase gazeuse



On donne les enthalpies standard de formation et les entropies molaires des constituants à 298 K :

Constituant	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})$	114,9	278,7
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-125,8	310,1
$\text{H}_2(\text{g})$		130,6
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,6	205,8

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Déterminer, à 298 K,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ . La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Le signe de  $\Delta_r S^\circ$  était-il prévisible ?

2. Calculer la constante d'équilibre à 298 K.

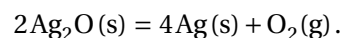
3. L'élimination du thiophène est-elle favorisée à haute ou à basse température ? À haute ou à basse pression ?

4. À quelle température  $T_1$  faut-il se placer pour avoir  $K^\circ(T_1) = 12$  ? Discuter de la pertinence d'un tel choix au vu de la question précédente.

5. Le réacteur contient initialement 1 mole de thiophène et 6 moles de dihydrogène. En se plaçant à la température  $T_1$ , à quelle doit être la pression totale  $P$  pour qu'à l'équilibre il ne reste que 0,1 % de la quantité initiale de thiophène ?

## 3 — Étude d'un équilibre

On considère l'équilibre



On mesure expérimentalement la pression (en bar) du système à différentes températures (en °C) :

$T$ (en °C)	25	98	173	302
$p$ (en bar)	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-2}$	0,554	20,5

1. Établir l'expression de  $\Delta_r G^\circ(T)$  en commenter ses valeurs.

2. Évaluer  $\Delta_f H^\circ$  de l'oxyde d'argent à 25 °C en commenter son signe.

Dans un récipient à 98 °C initialement vide, on introduit 0,01 mol d'oxyde d'argent.

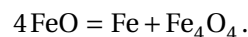
3. Donner la pression à l'équilibre et la quantité restante d'oxyde si le volume est fixé à 2 L.

4. À la même température, on augmente le volume du récipient. Que se passe-t-il ? Étudier et représenter  $P = f(V)$ .

Combien faudrait-il introduire d'oxygène pour limiter la décomposition de 0,01 mol d'oxyde dans un volume de 2 L à 98 °C à 2 % ?

## 4 — Dismutation de FeO

On considère l'équilibre entre solides



L'enthalpie standard, exprimée en kJ·mol<sup>-1</sup>, est reliée à la température, exprimée en K, par

$$\Delta_r G^\circ(T) = -56 + 66 \times 10^{-3} T.$$

1. Montrer que pour un tel système on a toujours  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T)$ . En déduire la température  $T_{\text{éq}}$  (1 bar).

2. Que se passe-t-il si  $T > T_{\text{éq}}$  ? Et si  $T < T_{\text{éq}}$  ? En déduire dans quel domaine de température l'oxyde ferreux FeO est stable.

## 5 — Équilibre de Boudouard

On considère la réaction



pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction à 1000 K vaut  $\Delta_r G^\circ = -4,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

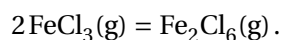
On prépare un mélange contenant 1,6 mol de monoxyde de carbone, 0,4 mol de dioxyde de carbone et du carbone graphite en excès. La température et la pression totale sont maintenues constantes, égales respectivement à 1000 K et 1 bar.

1. Est-il possible d'imposer la température et la pression tout en préservant l'état d'équilibre?
2. Calculer  $\Delta_r G$  pour le système considéré. Le système évolue-t-il? Dans quel sens?
3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
4. Déterminer l'état final d'équilibre en calculant les pressions partielles de CO et  $\text{CO}_2$ .

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

## 6 — Dimérisation du perchlorure de fer (III)

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation du perchlorure de fer (III)



On note  $K^\circ(T)$  sa constante d'équilibre à la température  $T$ . La réaction se déroule sous une pression totale constante  $P_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$ . À la température  $T_1 = 650 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T_1) = 175$  et à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$  elle vaut  $K^\circ(T_2) = 20,8$ . On se place dans l'approximation d'Ellingham.

Initialement, le système maintenu à la température  $T_2$  contient une quantité de matière  $n_1$  de monomère  $\text{FeCl}_3$  et autant de dimère. On note  $n_{\text{tot}}$  la quantité de matière totale du système.

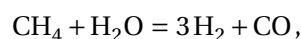
1. Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  à un instant quelconque en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants et de la pression totale  $P_{\text{tot}}$ .
2. Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique? Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution spontané du système.
3. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dimérisation  $\Delta_r H^\circ$ . La réaction est-elle exothermique ou endothermique?
4. Indiquer le signe de l'entropie standard de dimérisation  $\Delta_r S^\circ$ . Déterminer sa valeur.
5. Partant d'un état d'équilibre de système, quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante?

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à 750 K, initialement vide. On y introduit une quantité de matière  $n$  de chlorure de fer III gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $P_{\text{tot}} = 2,0 \text{ bar}$ . On note  $\xi$  l'avancement de la transformation.

6. Calculer la valeur du taux de dimérisation  $\alpha = \xi_{\text{éq}}/n$  à l'équilibre.

## 7 — Vaporeformage du méthane

Le reformage du méthane vise à produire du dihydrogène à partir du méthane présent dans le gaz naturel ou le biométhane. Le vaporeformage consiste à faire réagir ce dernier avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. Cette transformation a lieu à une température comprise entre 840 et 950 °C et sous une pression de 20 à 30 bar. La première étape se modélise par la réaction étudiée dans cet exercice,



et se poursuit par une seconde réaction entre le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau. Pour la réaction étudiée, on donne

$$\Delta_r G^\circ = 227 \times 10^3 - 216T \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction. Pour la combustion du méthane,  $\Delta_r H^\circ = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comparer les signes et les valeurs numériques.
2. Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou à basse température?
3. Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre? Commenter le choix d'une pression de 30 bar.
4. Exprimer la constante de réaction  $K$  en fonction du taux d'avancement  $\alpha$ .
5. Pour quelle température obtient-on  $\alpha = 0,9$ ?

## 8 — Solubilité du chlorure d'argent

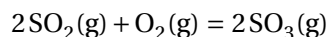
On donne à 298 K :

espèce	AgCl(s)	Ag <sup>+</sup> (aq)	Cl <sup>-</sup> (aq)
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-109,7	77,1	-131,2
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	96	74	55

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

## 9 — Formation du trioxyde de soufre

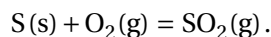
Le trioxyde de soufre  $\text{SO}_3(\text{g})$  se forme à partir du dioxyde de soufre selon l'équation bilan



dont la constante thermodynamique dépend de la température selon

$$\ln K^\circ = \frac{21400}{T} - 22,6.$$

1. Calculer  $\Delta_r H^\circ$ . Conclure.
2. Calculer  $\Delta_r S^\circ$ . Pouvait-on prévoir son signe?
3. On fait brûler du soufre dans un excès d'air de façon à ce que la moitié du dioxygène soit consommé par la réaction



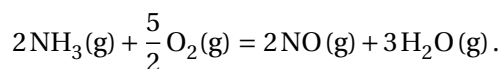
Ce mélange est envoyé sur un catalyseur afin de provoquer la transformation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  sous une pression  $P = P_{\text{atm}}$ .

Quelle doit être la température  $T$  du système à l'équilibre pour qu'il y ait 90 % du  $\text{SO}_2$  transformé en  $\text{SO}_3$  ?

---

## 10 — Réaction d'Ostwald

L'une des étapes de la synthèse de l'acide nitrique est la réaction d'Ostwald, dont on donne l'équation bilan :



On se place dans l'approximation d'Ellingham. La capacité thermique molaire standard à pression constante est de  $29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les gaz diatomiques, et de  $33,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour la vapeur d'eau.

On donne à 29 K

Constituant	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46,2	-241,8	90,4

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Est-elle endothermique ou exothermique?
2. Peut-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  ?
3. Pour favoriser la formation de  $\text{NO}(\text{g})$ , faut-il se placer à haute ou basse pression? Et à haute ou basse température?

On effectue cette réaction dans une enceinte adiabatique à partir des réactifs seuls, à la pression constante  $P = P^\circ = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ , les gaz étant introduits à 298 K dans des proportions stœchiométriques. La réaction est supposée totale.

4. Calculer la température atteinte en fin de réaction.
5. Afin de réduire la température finale, on introduit initialement dans l'enceinte, en plus du dioxygène et de l'ammoniac en proportions stœchiométriques,  $x$  moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac.

Donner l'expression de la température finale en fonction de  $x$ . Faire l'application numérique pour  $x = 2$ .