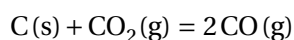


TD de thermochimie n° 2

Application du second principe

1 — Réaction de Boudouard

Pour la réaction de Boudouard



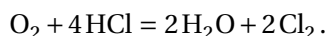
on donne $\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = 120,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = 172,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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) .

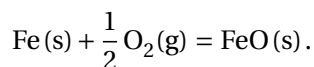
2. On se place dans l'approximation d'Ellingham. Calculer $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$, puis exprimer $\Delta_r G^\circ(T)$.

Données à 298 K :

Espèce	HCl(g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-242
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-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_3 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 :

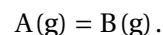
$$M(\text{C}) = 12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

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

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

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.

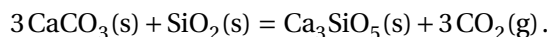
Exprimer l'enthalpie libre $G(T, P, \xi)$ du système chimique étudié pour un avancement ξ .

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

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. 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies molaires standard (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_r H^\circ$	-1206	-910	-2930	-393
S_m°	92,29	41,28	130,5	213,6

On donne les masses molaires :

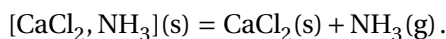
$$M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

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

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

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_{eq} en fonction de la température T et on obtient la relation

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

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

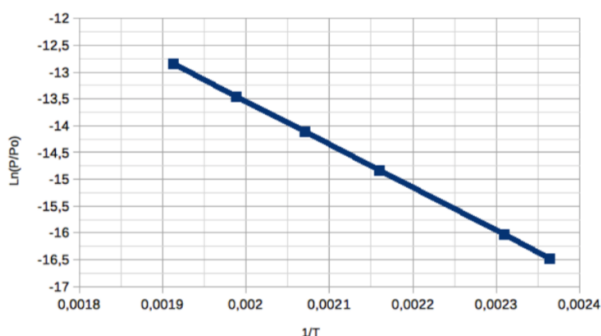
On étudie l'équilibre



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 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 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.

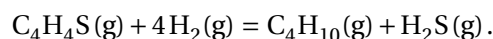
On donne à $T = 298 \text{ K}$ les grandeurs de formation (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) suivantes :

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

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

1. Déterminer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K .

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



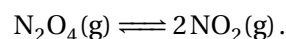
2.a) Pour cette réaction, déterminer, à la température $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et K° .

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 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 N_2O_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 ξ de la réaction.

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

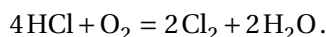
3. On désire déterminer $\Delta_r H^\circ$ entre 298 K et 348 K . On suppose cette grandeur constante sur ce domaine de température.

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

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

11 — 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.

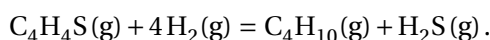
2. Pour optimiser la réaction, faut-il plutôt augmenter ou abaisser la température?

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

12 — 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 ⁻¹)	S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{g})$	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.

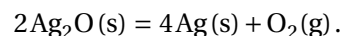
3. L'élimination du thiophène est-elle favorisée à haute ou à basse température? À haute ou à basse pression?

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?

13 — 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 %?

14 — Dismutation de FeO

On considère l'équilibre entre solides



L'enthalpie standard, exprimée en kJ · mol⁻¹, 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_{eq} (1 bar).

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

15 — Équilibre de Boudouard

On considère la réaction



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

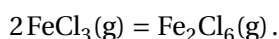
On prépare un mélange contenant 1,6 mol de monoxyde de carbone, 0,4 mol de dioxyde de carbone et du carbone graphite en excès. La température et la pression totale sont maintenues constantes, égales respectivement à 1000 K et 1 bar.

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 CO₂.

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

16 — 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 FeCl_3 et autant de dimère. On note n_{tot} la quantité de matière totale du système.

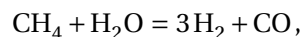
1. Exprimer le quotient de réaction Q_r à un instant quelconque en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants et de la pression totale P_{tot} .
2. Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique? Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution spontané 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 ξ l'avancement de la transformation.

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

17 — 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 α .
5. Pour quelle température obtient-on $\alpha = 0,9$?

18 — Solubilité du chlorure d'argent

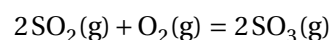
On donne à 298 K :

espèce	AgCl(s)	Ag ⁺ (aq)	Cl ⁻ (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.

19 — 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 bila



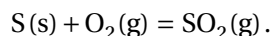
dont la constante thermodynamique dépend de la température selon

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

1. Calculer $\Delta_r H^\circ$. Conclure.

2. Calculer $\Delta_r S^\circ$. Pouvaient-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

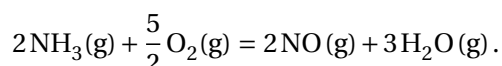


Ce mélange est envoyé sur un catalyseur afin de provoquer la transformation de SO_2 en SO_3 sous une pression $P = P_{\text{atm}}$.

Quelle doit être la température T du système à l'équilibre pour qu'il y ait 90 % du SO_2 transformé en SO_3 ?

20 — 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 $x = 2$.