TD de thermochimie n° 2 — Application du second principe (I)

1 — Réaction de Sabatier

La réaction de Sabatier est utilisée dans l'industrie pour produire du méthane :

$$CO_2(g) + 4\,H_2(g) = CH_4(g) + 2\,H_2O(g)\,.$$

Elle est réalisées à des températures comprises entre 200 °C et 400 °C, sous des pressions entre 20 et 30 bars.
On se place dans l'approximation de Ellingham.

1. Déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

2. Commenter les signes de ces deux grandeurs de réaction.

3. Calculer la constante d'équilibre à 400 °C.

4. On se place initialement dans les proportions stœchiométriques (avec les réactifs seuls) à 400 °C sous une pression $P = 30$ bar.

Établir l'équation donc est solution $\alpha = \dfrac{\xi_{éq}}{n_0}$ où n_0 désigne la quantité initiale en CO_2 et $\xi_{éq}$ l'avancement à l'équilibre.

Données

constituant	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	–393,5		–74,6	–241,8
S°_m ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	213,8	130,7	186,3	188,8

2 — Équilibre de Boudouard

On considère la réaction

$$C(\text{graphite}) + CO_2(g) = 2\,CO(g)$$

pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction à 1000 K vaut $\Delta_r G^\circ = -4{,}2$ kJ·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. Calculer $\Delta_r G$ pour le système considéré. Le système évolue-t-il ? Dans quel sens ?

2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

3. Déterminer l'état final d'équilibre en calculant les pressions partielles de CO et CO_2.

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

3 — Oxydation du dioxyde de soufre

On considère la réaction

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) = 2\,SO_3(g)\,.$$

On donne à 298 K :

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	–297		–395	
S°_m ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	248	205	256	
C°_{pm} ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	40,1	29,3	50,2	29,1

1. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2. Calculer $\Delta_r S^\circ$ et commenter son signe.

3. Calculer la constante d'équilibre à 298 K. Conclusion.

4 — Dismutation de FeO

On considère l'équilibre entre solides

$$4\,FeO = Fe + Fe_4O_4\,.$$

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 $T_{éq}$(1 bar).

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

5 — Dissociation du bromure de cuivre (II)

On considère la réaction de dissociation du bromure de cuivre (II) :

$$2\,CuBr_2(s) = 2\,CuBr(s) + Br_2(g)\,.$$

À $T_1 = 450$ K on donne $P_{éq}(Br_2) = 6{,}71\times 10^{-3}$ bar et à $T_2 = 550$ K on donne $P_{éq}(Br_2) = 6{,}71\times 10^{-1}$ bar.

1. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction à T_1 et à T_2.

2. En déduire l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ supposées constantes sur l'intervalle [450 K, 550 K].

Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10{,}0$ L et maintenu à la température 550 K, on introduit 0,5 mol de bromure de cuivre (II).

3. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

4. Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre disparaisse ?

5. Le récipient de volume 10,0 L, toujours à 550 K, contient à présent 0,500 mol de bromure de cuivre (I) et 0,100 mol de dibrome. Le système évolue-t-il ?