

## T.D. 20 : Second principe et thermochimie

### Exercice 1 Équilibre de Deacon \*\*

L'équilibre de Deacon correspond à l'équation-bilan  $O_{2(g)} + 4 HCl_{(g)} = 2 H_2O_{(g)} + 2 Cl_{2(g)}$  et son enthalpie standard de réaction est  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -114 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cet équilibre est utilisé aujourd'hui pour produire du dichlore, le chlorure d'hydrogène étant un sous-produit de nombreuses synthèses organiques.

- Déterminer l'enthalpie standard de formation de HCl à l'état gazeux.
- Déterminer l'échange thermique isobare mis en jeu, à 298 K, lors de l'obtention de 1,0 kg de dichlore.
- On admet que l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de l'équilibre de Deacon sont constantes sur l'intervalle de température [298 K, 900 K].
  - Calculer  $\Delta_r G^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K.
  - Montrer que la constante de cet équilibre dépend de T selon la relation  $\ln K^\circ(T) = a/T + b$ ,  $a$  et  $b$  étant des constantes que l'on calculera.
- On réalise l'équilibre à partir de 2,2 mol de dioxygène et 2,5 mol de chlorure d'hydrogène introduites dans un réacteur porté à la température  $T_1$  et maintenu sous une pression de 1 bar. À l'équilibre, le réacteur contient deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène.
  - Calculer la quantité de dichlore obtenue.
  - En déduire la valeur de  $K^\circ$ , puis celle de  $T_1$ .
- On se place maintenant sous une pression variable et à une température  $T_2$  telle que la constante d'équilibre  $K^\circ$  soit égale à 10,0. À l'instant initial, le réacteur contient un mélange de chlorure d'hydrogène et de dioxygène. On veut obtenir un taux de transformation  $\tau$  de HCl égal à 80 %.
  - Quelle relation doit lier, à l'équilibre, les pressions partielles de dichlore et de chlorure d'hydrogène ?
  - Montrer que les choix retenus pour  $K^\circ$  et  $\tau$  imposent la valeur de la pression partielle en dioxygène ; la déterminer.

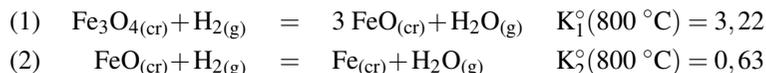
On donne à 298 K :

	$O_{2(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	0	-	-242
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	0	-95	-229

Correcteurs par défaut : Valibouse, Vinet, Etienne, Blumenau...

### Exercice 2 Réduction des oxydes de fer \*\*

À 800 °C, la réduction de la magnétite  $Fe_3O_4$  implique deux équilibres :



Dans un réacteur de volume constant  $V = 40,0 \text{ L}$ , on introduit 4,0 moles de  $Fe_3O_4$  et une quantité de matière  $n$  de dihydrogène.

- Déterminer la valeur minimale que doit prendre  $n$  pour que :
  - l'équilibre (1) s'établisse ;
  - toute la magnétite soit réduite en oxyde de fer (II) ;
  - l'équilibre (2) s'établisse ;
  - le réacteur contienne un mélange équimolaire de Fe et de  $FeO$ .
- Déterminer la pression totale dans le dernier des cas précédents.

Correcteurs par défaut : Obeidine, Saint Cast, Trottier, Ville...

### Exercice 3 Équilibres simultanés \*\*\*

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ .

- La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,32 % quand la température augmente de 1 K à partir de 1100 K. En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1100 K.
  - Comparer le dernier résultat avec celui obtenu à partir des valeurs données par une table de données thermodynamiques :  $\Delta_f H^\circ(CO) = -110,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ(CO_2) = -393,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_f H^\circ(H_2O) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- À 1500 K et sous 1,0 bar, le taux de dissociation de l'eau vapeur en dihydrogène et dioxygène est égal à  $2,21 \cdot 10^{-4}$ . Dans les mêmes conditions de température et de pression, le taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène est de  $4,8 \cdot 10^{-4}$ . En déduire, à 1500 K, la constante  $K_1^\circ$  de l'équilibre (1).
- Calculer la variance du système à l'équilibre, le mélange initial contenant  $a$  mol de CO et  $b$  mol de  $H_2O$ . Interpréter le résultat.
- On réalise la réaction à partir d'un mélange initial contenant du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau. On souhaite étudier l'influence des proportions initiales ; on pose  $r$ , le rapport des fractions molaires de  $H_2O$  et CO à l'équilibre :  $r = x(H_2O)/x(CO)$ .
  - Trouver la relation liant, à l'équilibre,  $x(CO_2)$ ,  $r$  et  $K_1^\circ$ .
  - Calculer la valeur de  $r$  pour laquelle la fraction molaire des produits est maximale. Déterminer les proportions initiales de réactifs conduisant, dans ces conditions, au meilleur rendement à l'équilibre.
- On envisage la réaction de conversion du méthane par la vapeur d'eau à 900 K, sous une pression totale  $P$ , à partir d'un mélange initial contenant 4 moles d'eau et 1 mole de méthane. Le système est le siège des deux équilibres :



Déterminer la pression totale  $p$  pour laquelle, à l'équilibre,  $n(CO_2) = 0,50 \text{ mol}$  ; en déduire la composition du système.

Correcteurs par défaut : Carreau, Dubois, Caillaud, Pruvost...

### Exercice 4 Changement d'état du thiophène \*

- Justifier le fait que dans le tableau de données se trouvent des valeurs nulles.
- Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de réaction pour la vaporisation du thiophène  $C_4H_4S$  à 298 K.

- Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux.
- Calculer l'entropie standard molaire absolue du thiophène gaz à 298 K.
- L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan  $C_4H_4S_{(g)} + 4H_{2(g)} = C_4H_{10(g)} + H_2S_{(g)}$ . Déterminer pour cette réaction  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  à 298 K.

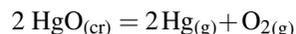
On donne à 298 K les enthalpies standard de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), les entropies standard molaires absolues ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et les enthalpies libres standard de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

	$\Delta_f H^\circ$	$S_m^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
thiophène gaz	117	—	123
thiophène liquide	80	180	120
butane gaz	-127	310	-14
dihydrogène gaz	0	130	0
sulfure d'hydrogène gaz	-21	—	-32

Correcteurs par défaut : Méryllon, Coudert, Godon, Raynal...

## Exercice 5 Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

L'oxyde de mercure (II)  $\text{HgO}$  se dissocie en mercure et dioxygène selon



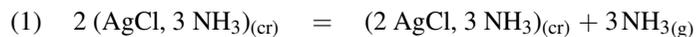
Une masse  $m$  d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant  $V = 1,00 \text{ L}$ , porté ensuite à  $500^\circ\text{C}$ . À l'équilibre, la pression totale vaut  $p = 3,90 \text{ bar}$ . On donne  $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Déterminer la variance du système siège de l'équilibre. Conclure.
- Montrer que l'équilibre ne s'établit que si  $m$  est au moins égale à une valeur  $m_0$  que l'on calculera.
- Un système contient  $\text{HgO}_{(cr)}$ ,  $\text{Hg}_{(g)}$  et  $\text{O}_{2(g)}$  en équilibre. Préciser l'évolution de ce système après introduction à l'équilibre, la température et le volume étant maintenus constants,
  - d'oxyde de mercure (II);
  - de dioxygène;

Correcteurs par défaut : Sorre, Sylvestre, Jarry, Zihlmann...

## Exercice 6 Ammoniacates \*\*\*

L'ammoniac donne, avec le chlorure d'argent, deux ammoniacates de formules  $(2 \text{AgCl}, 3 \text{NH}_3)$  et  $(\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3)$  qui se dissocient selon les équilibres hétérogènes endothermiques suivants :



- Calculer la variance d'un système siège de l'un de ces équilibres. Conclure.
- Déterminer l'influence sur un tel système :
  - d'une augmentation isotherme de la pression d'ammoniac;
  - d'une augmentation isobare de la température.

- On donne les expressions de  $p(\text{NH}_3)$  en fonction de  $T$  (en K) pour chacun des équilibres :

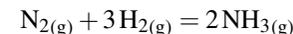
$$(1) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} = 18,5 - \frac{5,18 \cdot 10^3}{T} \quad (2) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} = 15,6 - \frac{4,51 \cdot 10^3}{T}$$

- Tracer les courbes  $\ln[p(\text{NH}_3)/p^\circ] = f(1/T)$ , dans l'intervalle  $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$ .
  - Préciser l'existence des espèces sur les différents domaines délimités par ces courbes.
  - Établir, pour chacun des équilibres, les expressions  $\Delta_r G_i^\circ = g(T)$ .
  - Déterminer, pour chacun des équilibres, les valeurs de  $\Delta_r H_i^\circ$  et  $\Delta_r S_i^\circ$  supposées constantes dans l'intervalle  $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$ .
- Une mole de chlorure d'argent est placée dans un récipient de volume fixe  $0,100 \text{ m}^3$  préalablement vide, puis une quantité  $n$  d'ammoniac est lentement introduite. Le récipient est maintenu à  $T = 273 \text{ K}$ . Tracer, en le justifiant, le graphe  $p(\text{NH}_3) = h(n)$  pour  $n \in [0; 6]$ .

Correcteurs par défaut : Deportes, Vairé, Gomichon, Giraudeau...

## Exercice 7 Synthèse de l'ammoniac \*\*

Une enceinte, maintenue à la température constante de  $400 \text{ K}$ , est divisée en deux compartiments de volumes égaux,  $V = 1,0 \text{ L}$ , contenant l'un du diazote sous une pression de  $1,0 \text{ bar}$ , l'autre du dihydrogène sous une pression de  $3,0 \text{ bar}$ . Soit l'équilibre d'équation-bilan



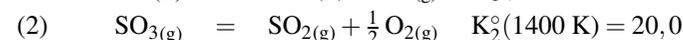
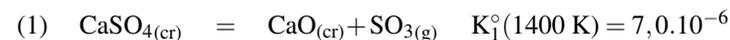
- Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction, supposées indépendantes de la température; en déduire l'enthalpie libre standard de cette réaction et la constante d'équilibre à  $400 \text{ K}$ .
- Lors de la réunion des deux compartiments, l'équilibre s'établit. Déterminer dans ce cas :
  - le degré d'avancement de la réaction;
  - l'avancement de la réaction;
  - les pressions partielles des différents constituants.
- Calculer la variation d'enthalpie libre associée à la transformation qui se produit lors de la réunion des deux compartiments. Commentaire ?

On donne, à  $298 \text{ K}$ , l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et les entropies molaires standard  $S_m^\circ(\text{H}_2(g)) = 130,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $S_m^\circ(\text{N}_2(g)) = 191,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $S_m^\circ(\text{NH}_3(g)) = 192,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Correcteurs par défaut : Cordon, Gailledrat, Ilinca...

## Exercice 8 Du gypse au dioxyde de soufre

La décomposition thermique du gypse,  $\text{CaSO}_4$ , met en jeu les deux équilibres suivants :



- Déterminer la variance du système. Interpréter le résultat sachant que l'expérimentateur impose  $T = 1400 \text{ K}$  ainsi qu'une réalisation du système à partir de  $\text{CaSO}_4$  introduit dans un récipient initialement vide.
- Déterminer les pressions partielles à l'équilibre.

3. En pratique, on ajoute de la silice  $\text{SiO}_2$  au sulfate de calcium; l'équilibre (1) est alors remplacé par l'équilibre (3) :



- Déterminer la constante de l'équilibre, noté (4),  $\text{CaO}_{(\text{cr})} + \text{SiO}_{2(\text{cr})} = \text{CaSiO}_{3(\text{cr})}$ .
- Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de la silice.

*Correcteurs par défaut : Clouet, Delage, Morinière...*

## Exercice 9 Dissociation du bromure de cuivre (II) \*

Soit l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) selon l'équation-bilan



À  $T_1 = 450 \text{ K}$ ,  $p_{\text{éq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  et à  $T_2 = 550 \text{ K}$ ,  $p_{\text{éq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$ .

- Vérifier que la réaction étudiée est une réaction d'oxydoréduction.
- Déterminer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de cette réaction à  $T_1$  et à  $T_2$ .
- On donne pour cette réaction  $\Delta_r H^\circ = 94,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 169 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , valeurs supposées constantes sur l'intervalle  $[450 \text{ K}, 550 \text{ K}]$ . Commenter ces valeurs.
- Dans un récipient initialement vide de volume  $V = 10,0 \text{ L}$  et maintenu à  $550 \text{ K}$ , on introduit  $0,50 \text{ mol}$  de bromure de cuivre (II).
  - Déterminer la composition du système à l'équilibre.
  - Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse?
- Le récipient de volume  $V = 10,0 \text{ L}$ , toujours à  $550 \text{ K}$ , contient à présent  $0,500 \text{ mol}$  de bromure de cuivre (I) et  $0,100 \text{ mol}$  de dibrome. Le système évolue-t-il?

*Correcteurs par défaut : Lauriol-Frisque, Frossard, Le Gouic...*

## Quelques indications ou solutions...

### Exercice 1

*Pas d'indication...*

### Exercice 2

- Respectivement,  $n = 0^+ \text{ mol}$ ,  $n = 5,2 \text{ mol}$ ,  $n = 10 \text{ mol}$ ,  $n = 26 \text{ mol}$ .
- $p = 58 \text{ bar}$ .

### Exercice 3

- $\Delta_r H^\circ = -32,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à comparer avec  $\Delta_r H^\circ = -40,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $K_1^\circ = 0,312$ .
- Quadrivariant.
- $K_1^\circ = \frac{x(\text{CO}_2)^2(1+r)^2}{r(1-2x(\text{CO}_2))^2}$ ; ensuite, on trouve  $r = 1...$
- $p = 3,18 \text{ bar}$ . Composition du système :  $n(\text{CH}_4) = 0,28 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,78 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CO}) = 0,22 \text{ mol}$  et  $n(\text{H}_2) = 2,66 \text{ mol}$ .

### Exercice 4

- Cf cours...*
- $\Delta_r H^\circ = 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r G^\circ = 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $0,3 \text{ bar}$ .
- $294 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $\Delta_r H^\circ = -265 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G^\circ = -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = -322 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 5

- Divariant.
- $m_0 = 8,76 \text{ g}$ .
- Pas d'évolution; sens indirect.

### Exercice 6

*Pas d'indication... Il s'agit néanmoins d'un exercice avec un ensemble de raisonnements classiques.*

### Exercice 7

- $K^\circ = 45,6$ .
- $\alpha = 0,715$ ,  $\xi = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $p(\text{N}_2) = 0,143 \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 0,428 \text{ bar}$  et  $p(\text{NH}_3) = 0,715 \text{ bar}$ .
- $\Delta G = -778 \text{ J}$ .

### Exercice 8

- Divariant.
- $p(\text{SO}_3) = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ ,  $p(\text{SO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ .
- $K_4^\circ(1400 \text{ K}) = 1,4 \cdot 10^5$  puis  $p(\text{SO}_2) = 9,3 \text{ bar}$ .

### Exercice 9

*Pas d'indication...*