

T.D. 20 : Second principe et thermochimie

Exercice 1 Équilibre de Deacon **

L'équilibre de Deacon correspond à l'équation-bilan $\text{O}_{2(g)} + 4\text{HCl}_{(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$ 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° , 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° 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 τ 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° et τ imposent la valeur de la pression partielle en dioxygène ; la déterminer.

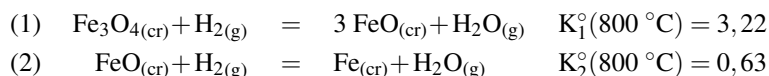
On donne à 298 K :

	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	−	−242
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	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.

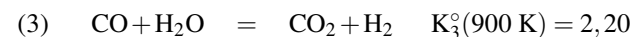
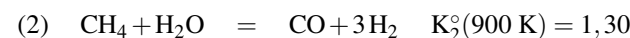
- Déterminer la valeur minimale que doit prendre n pour que :
 - l'équilibre (1) s'établisse ;
 - toute la magnétite soit réduite en oxyde de fer (II) ;
 - l'équilibre (2) s'établisse ;
 - le réacteur contienne un mélange équimolaire de Fe et de FeO.
- Déterminer la pression totale dans le dernier des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

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

Exercice 3 Équilibres simultanés ***

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

- 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 : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 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° 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 : $r = x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{CO})$.
 - Trouver la relation liant, à l'équilibre, $x(\text{CO}_2)$, r et K_1° .
 - 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, $n(\text{CO}_2) = 0,50\text{ mol}$; 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 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ à 298 K.

3. 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.
4. Calculer l'entropie standard molaire absolue du thiophène gaz à 298 K.
5. L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} = \text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. Déterminer pour cette réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.

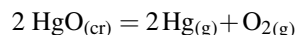
On donne à 298 K les enthalpies standard de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), les entropies standard molaires absolues ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les enthalpies libres standard de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

	$\Delta_f H^\circ$	S_m°	$\Delta_f G^\circ$
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 : Mérillon, Coudert, Godon, Raynal...

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

L'oxyde de mercure (II) HgO se dissocie en mercure et dioxygène selon



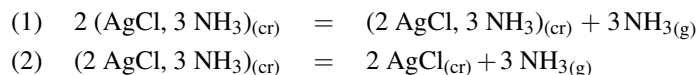
Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant $V = 1,00 \text{ L}$, porté ensuite à 500°C . À l'équilibre, la pression totale vaut $p = 3,90 \text{ bar}$. On donne $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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



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

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

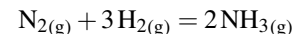
$$(1) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} = 18,5 - \frac{5,18 \cdot 10^3}{T} \quad (2) \quad \ln \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\circ} = 15,6 - \frac{4,51 \cdot 10^3}{T}$$

- a. Tracer les courbes $\ln[p(\text{NH}_3)/p^\circ] = f(1/T)$, dans l'intervalle $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$.
 - b. Préciser l'existence des espèces sur les différents domaines délimités par ces courbes.
 - c. Établir, pour chacun des équilibres, les expressions $\Delta_r G_i^\circ = g(T)$.
 - d. Déterminer, pour chacun des équilibres, les valeurs de $\Delta_r H_i^\circ$ et $\Delta_r S_i^\circ$ supposées constantes dans l'intervalle $[250,0 \text{ K}; 333,3 \text{ K}]$.
4. 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 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



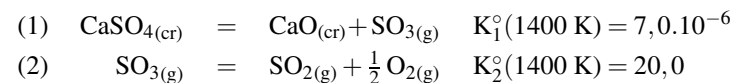
1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction, supposées indépendantes de la température ; en déduire l'enthalpie libre standard de cette réaction et la constante d'équilibre à 400 K .
2. Lors de la réunion des deux compartiments, l'équilibre s'établit. Déterminer dans ce cas :
 - a. le degré d'avancement de la réaction ;
 - b. l'avancement de la réaction ;
 - c. les pressions partielles des différents constituants.
3. 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 K , l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})}) = -46,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et les entropies molaires standard $S_m^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) = 191,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $S_m^\circ(\text{NH}_{3(\text{g})}) = 192,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

Exercice 8 Du gypse au dioxyde de soufre

La décomposition thermique du gypse, CaSO_4 , met en jeu les deux équilibres suivants :



1. 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 CaSO_4 introduit dans un récipient initialement vide.
2. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre.

3. En pratique, on ajoute de la silice SiO_2 au sulfate de calcium ; l'équilibre (1) est alors remplacé par l'équilibre (3) :

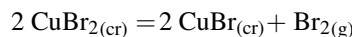


- Déterminer la constante de l'équilibre, noté (4), $\text{CaO}_{(\text{cr})} + \text{SiO}_{2(\text{cr})} = \text{CaSiO}_{3(\text{cr})}$.
- Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre dans ces conditions ; conclure quant à l'intérêt de l'ajout de la silice.

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

- 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 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 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...