# <u>Filière SMP/SMC - S1</u> Thermochimie - Série N°3

#### Exercice 1

- 1- En utilisant les données ci-dessous, calculer :
  - a- l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 298K
  - **b-** l'entropie standard de formation de l'eau à 298K
  - c- l'entropie standard à 298 K accompagnant la réaction :

$$2H_2$$
 (g) +  $O_2$  (g)  $\to 2H_2O(liq)$ 

**2-** On fait réagir 0,5 mole de dioxygène, 0,5 mole de dihydrogène, calculer la variation de l'entropie standard de ce système réactionnel à 298K et à 500K et sous 1 bar.

#### Données

- Entropies absolues standard en J. K-1.mol-1:

$$S^{\circ}_{298}(H_2, g) = 130,6$$
;  $S^{\circ}_{298}(O_2, g) = 205$ ;  $S^{\circ}_{273}(H_2O, s) = 42,9$ 

- Chaleurs latentes kJ.mol-1:

$$\Delta_{fus}H^{\circ}_{273}(H_{2}O, s) = 6 \ kJ.mol^{-1} \ ; \ \Delta_{vap}H^{\circ}_{298}(H_{2}O, l) = 44 \ kJ.mol^{-1}$$

- Capacités calorifiques molaires en J.mol-1.K-1:

$$Cp(H_2O, g) = 34.2$$
;  $Cp(H_2, g) = 28.9$ ;  $Cp(O_2, g) = 29.4$   
 $Cp(H_2O, l) = 47 + 30.10^{-3} T$ 

#### Exercice 2

**1-** Calculer à 25°C les enthalpies et les entropies standard de réaction dans les cas suivants:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$
 (1)

$$CH_4(g) + H_2O(g) \to CO(g) + 3H_2(g)$$
 (2)

- 2- Commenter le signe des valeurs trouvées.
- 3- Discuter la spontanéité de ces réactions à 25°C et sous 1 bar.
- **4-** En admettant que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction (2) sont indépendantes de la température, déterminer la température à partir de laquelle la réaction est spontanée.

#### Données:

- Enthalpies standard de formation à 25°C (en kJ.mol<sup>-1</sup>) :

- Entropies molaire standard absolues à 25°C (en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$$S^{\circ}(SO_2, g) = 248.1$$
;  $S^{\circ}(SO_3, g) = 256.6$ ;  $S^{\circ}(O_2, g) = 205$ ;  $S^{\circ}(CH_4, g) = 186.2$ ;  $S^{\circ}(H_2O, g) = 188.7$ ;  $S^{\circ}(H_2O, g) = 130.7$ ;  $S^{\circ}(CO, g) = 197.6$ .

### Exercice 3

On introduit une mole de pentachlorure de phosphore PCl<sub>5</sub> dans un récipient de 58 L préalablement vide d'air et qu'on chauffe à 473 K. Il s'établit l'équilibre suivant :

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

- **1-** Exprimer la constante d'équilibre Kp en fonction du coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $PCl_5$  et de la pression totale P du mélange gazeux.
- **2-** Sachant qu'à l'équilibre, la moitié de PCl<sub>5</sub> (g) initialement introduit s'est dissociée, calculer :
  - a- la pression totale du mélange,
  - **b-** la constante d'équilibre Kp à 473K.
  - c- la densité du mélange

### Données:

- Constante des gaz parfaits :  $R = 0.082 L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$
- Masses molaires : air : 29 ; P : 30,97 ; Cl :35,45

## **Exercice 4**

Le silicium Si, utilisé dans la fabrication industrielle des composants électroniques, est obtenu par réduction à haute température du trichlorosilane SiHCl<sub>3</sub> par le dihydrogène, suivant l'équilibre :

$$SiHCl_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons Si(s) + 3 HCl(g)$$

- **1-** Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction à 298 K et commenter leurs signes.
- **2- a-** En admettant que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de T.
  - **b** Calculer sa valeur à T = 1200 K.
  - **c** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre Kp à 1200 K.
- **3** On part d'un mélange stœchiométrique des réactifs porté à 1200K,
  - a- Etablir l'expression de la pression partielle de HCl, à l'équilibre en fonction de la pression totale  $P_T$  et de la pression partielle du dihydrogène  $P_{\rm H_2}$  .
  - **b-** En déduire l'expression de Kp en fonction de  $P_T$  et  $P_{H_2}$ .
  - **c** Calculer la valeur de  $P_T$  si  $P_{H_0}$  du dihydrogène à l'équilibre est de 0,43 bar.
  - **d** Calculer la valeur du taux de transformation α de trichlorosilane SiHCl<sub>3</sub>.
  - e- Calculer la valeur de la pression partielle de HCl.

Données: - Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Espèces chimiques	SiHCl3 (g)	HCl (g)	Si (s)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (kJ.mol-1)	- 489,7	- 92,3	0	0
S°298 (J.K-1.mol-1)	310	187	21	131

### Exercice 5

On considère l'équilibre de dissociation du dimère Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> en phase gazeuse suivant :

$$Fe_2Cl_6$$
 (g)  $\rightleftharpoons$  2  $FeCl_3$  (g)

**1-**Calculer, dans le cas général, la variance V de ce système à l'équilibre et commenter sa valeur.

On introduit une quantité  $Fe_2Cl_6$  à l'état solide dans un récipient initialement vide, que l'on porte ensuite à la température  $T_1$  = 700K. Dans ces conditions,  $Fe_2Cl_6$  passe totalement à l'état gazeux et se dissocie en partie, selon l'équilibre précédent sous  $P_T$  = 1bar.

Lorsque l'équilibre est établi, la densité du mélange gazeux est d = 10,46.

- **2-** Donner le tableau d'avancement en fonction de  $\alpha$ , coefficient de dissociation de Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.
- 3- Montrer que la densité du mélange à l'équilibre est donnée par la relation :

$$d = \frac{11,19}{1+\alpha}$$

- **4- a-** Etablir l'expression de la constante Kp de cet équilibre en fonction de  $\alpha$  et  $P_T$ .
  - **b-** Calculer  $Kp_1$ , la valeur de Kp à  $T_1$  = 700K.
- **5-** Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 700K. Commenter son signe.
- **6-** À la température  $T_2$  = 800 K, la constante d'équilibre est  $Kp_2$  = 0,115. Calculer :
  - **a-** l'enthalpie standard de la réaction,  $\Delta_r H^{\circ}$  et commenter son signe.
  - **b-** l'entropie standard de la réaction,  $\Delta_r S^{\circ}$  et expliquer son signe.
- **7-** Un mélange d'une mole de Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (g) et d'une mole de FeCl<sub>3</sub> (g), est-il dans un état d'équilibre à 700K et sous 1bar ? Sinon, dans quel sens le système évoluera-t-il ?
- **8-** En justifiant votre réponse, préciser le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente :
  - a-la pression totale à température constante,
  - **b**-la température à pression constante.

### Données:

- L'enthalpie et l'entropie standard de la réaction,  $\Delta_r S^{\circ}$  et  $\Delta_r H^{\circ}$ , sont supposées indépendantes de la température.

- Masse molaire approximative de l'air :  $M(air) = 29 \text{ g·mol}^{-1}$
- Masses molaires en g · mol-1: Cl : 35,5 ; Fe : 55,8
- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K-1.mol-1.

## Exercice à faire chez soi

### **Exercice I**

Un bloc de fer de 200 g, préalablement chauffé à 300°C, est immergé dans 0,5 L de méthanol liquide à 25°C. La température finale du système après équilibre thermique est de 47°C.

- **1-** Déterminer la capacité calorifique du méthanol liquide.
- 2- Calculer la variation d'entropie du système à l'équilibre.
- **3-** Déterminer l'enthalpie standard de vaporisation à 338 K du méthanol CH<sub>3</sub>OH. *Données :*
- Masses molaires (g / mol) : Fe : 56; H : 1; C : 12; O : 16
- Masse volumique du méthanol liquide :  $\rho$  = 798 g/L
- Capacités calorifiques (en J.K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>) :

Cp(Fe, s) = 25,1;  $Cp(CH_3OH, g) = 43,9$ 

- Entropie standard absolue en J.K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

 $S_{298}(CH_3OH, liq) = 126.8$ ;  $S_{350}(CH_3OH, q) = 251.1$ 

Temperature d'ébullition du méthanol sous 1 bar.

 $T_{\acute{e}b}(CH_3OH, liq) = 338 K$ 

### Exercice II

Dans un récipient préalablement vidé d'air, de volume V = 2L et maintenue à 298K, on introduit 20g du carbamate d'ammonium solide NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(s) qui se décompose selon l'équilibre suivant :

$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

- A l'équilibre, la pression P mesurée dans le récipient est de 0,12 atm.
- 1- Calculer la variance de ce système et commenter sa valeur.
- **2-** Exprimer la constante Kp de cet équilibre en fonction de la pression P. Calculer sa valeur à 298K.
- **3-** Calculer les pressions partielles de l'ammoniac et du dioxyde de carbone à l'équilibre.
- **4-** Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298K.
- **5-** Sachant que l'enthalpie standard de cette réaction est de 159,3kJ/mol, supposée indépendante de la température, déterminer la constante d'équilibre Kp' à la température T'= 340K.
- **6-** En justifiant votre réponse, préciser le sens déplacement de l'équilibre dans les cas suivants :
  - a- On augmente la température à P constante,
  - **b-** On augmente la pression totale P à T constante,
  - **c-** On ajoute une faible quantité du carbamate d'ammonium solide NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(s) à T et P constante.