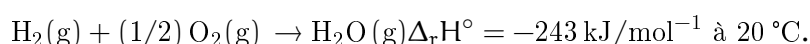


Exercices de Thermochimie

Martin ANDRIEUX, Nathan MAILLET

Température de flamme adiabatique

Un chalumeau oxyhydrique réalise la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions stœchiométriques et sous la pression de 1 bar. On donne pour :



Pour la vapeur d'eau : $C_p^\circ = C_0 + \alpha\theta$ (θ en $^\circ\text{C}$), avec $C_0 = 36,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha = 0,013 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$. La température initiale étant prise à 20 celsius, calculer la température maximale que peut atteindre la flamme.

$$\theta_{\max} = 3918^\circ\text{C}$$

Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés allotropiques S_α et S_β . Sous la pression $P^0 = 1 \text{ bar}$, la température de transition est de $95,5^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, la différence d'entropie molaire est $S_m(S_\alpha) - S_m(S_\beta) = 7,87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et la différence de volume molaire est $V_m(S_\alpha) - V_m(S_\beta) = 0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ces valeurs étant supposées indépendantes de T et P dans le domaine considéré.

1. Rappeler, pour un corps pur, l'expression de $d\mu$ en fonction de dP et dT .
2. Quelle est la variété allotropique stable à 25°C et 1 bar ?
3. Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression augmente de 10 bar.

-
1. $d(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0) = -[S_{m\alpha}^0 - S_{m\beta}^0]dT$; il en découle que, si $dT < 0$, alors $\mu_\alpha^0 < \mu_\beta^0$, de sorte que S_α est la variété stable.
 2. $\Delta T \equiv 0,1 \text{ K}$

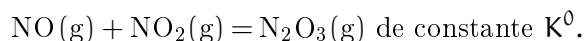
Dissociation de N_2O_4

On introduit 1,15 g de N_2O_4 solide dans un récipient A vide que l'on porte ensuite à la température de 25°C . N_2O_4 se vaporise totalement et se dissocie en partie selon (1) : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$. Le volume de A est $V = 1 \text{ L}$, et la pression à l'équilibre vaut 0,4 bar. A l'équilibre, $n_{\text{NO}_2} = 7,29 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

1. Compléter le tableau, donnant les enthalpies et enthalpies libres standard de formations à 25°C :

Composé	NO ₂ (g)	N ₂ O ₄ (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹)	33.4	12.5
$\Delta_f G^0$ (kJ mol ⁻¹)	52.3	?

- Calculer l'entropie standard de réaction pour la réaction (1). Le signe pouvait-il être prévu ?
- Un deuxième récipient B de même volume que A dans lequel l'équilibre précédent est réalisé. On brise la paroi commune aux deux récipients : le mélange des gaz entraîne une nouvelle réaction équilibrée :



Lorsque l'équilibre final est atteint, la pression vaut 0,386 bar (la température étant maintenue à 25 °C).

- Montrer que la somme des pressions partielles $P_{\text{NO}} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ peut être atteinte sans calcul.
- Calculer $P_{\text{N}_2\text{O}_3}$, P_{NO} et l'ordre de grandeur de K^0 .

-
- $\Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 99,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - $\Delta_r S^1 = 166,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 - $P_{\text{NO}_2} = 0,116 \text{ bar}$ et $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,090 \text{ bar}$

Dissociation du pentachlorure de phosphore

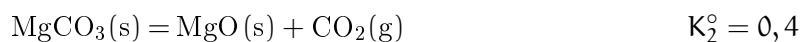
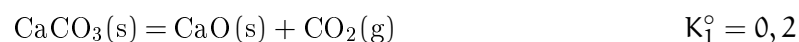
On considère l'équilibre suivant : $\text{PCl}_5\text{(g)} = \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

- Indiquer l'influence d'une élévation isotherme de P, d'une augmentation isobare de T, d'une introduction isotherme et isobare de PCl_3 , de Cl_2 , de PCl_5 ou d'un gaz inactif.
- Sous une pression constante $P = 3 \text{ bar}$ et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2 , 0,4 mol de PCl_3 et 0,15 mol de PCl_5 . A l'équilibre, $\xi = 4,39 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Calculer la température d'inversion T_i de la réaction.

-
- K^0 croît avec une augmentation de T ou la quantité de PCl_5 ou d'un gaz inerte et décroît avec une augmentation de P ou de PCl_3 ou Cl_2

Équilibres hétérogènes

À 820 °C, on considère les équilibres :



- Dans un cylindre maintenu à 820 °C, de volume $V_0 = 22,72 \text{ L}$, on introduit 0,1 mol de CaCO_3 .
 - Calculer la composition du système dans l'état final.
 - On augmente le volume V du cylindre. Représenter en fonction de V la pression P et le nombre de moles de CaO.
- Dans un récipient vide de volume $V_0 = 22,72 \text{ L}$, maintenu à 820 °C, on place 0,1 mol de CaCO_3 , et on

introduit progressivement du CO_2 . Représenter la pression P du système en fonction du nombre de moles de CO_2 introduites.

3. Dans un cylindre de volume très grand, initialement vide et maintenu à 820°C , on introduit une mole de CaO , une autre de MgO et 3 moles de CO_2 .
- Quelle est la variance du système ? Commenter.
 - À l'aide d'un piston, on comprime lentement le système. Étudier et tracer la courbe donnant la pression P en fonction du volume V du cylindre.

-
1. A la fin, $\xi = 0.05$. Au début ξ augmente et $P = 0,2$ bar puis en $\xi = 0.1$, $P = \frac{0.1RT}{V}$ donc diminue
 2. P augmente en faisant un plateau quand $n \in [0.05, 0.15]$
 3. $V = 0$. P diminue en faisant deux plateaux, l'un quand $V \in [10V_0, 20V_0]$ et l'autre quand $V \in [40V_0, 60V_0]$