

TD CHIMIE N°7 - THERMOCHEMIE

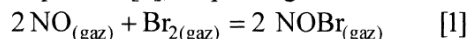
Exercice 1 : Equilibre en phase gazeuse d'un composé halogéné (CCP MP extrait)

- Tous les constituants sont gazeux et seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Pression standard de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- Enthalpie standard de formation de NO_{gaz} à 25°C : $90374 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Température de fusion du dibrome (à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$) : 266 K .
- Température d'ébullition du dibrome (à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$) : $331,5 \text{ K}$.
- Entropie standard du dibrome à 25°C :
 - dans l'état gaz parfait : $S^\circ_{\text{gaz}} = 245,35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 - dans l'état liquide : $S^\circ_{\text{liquide}} = 152,30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Enthalpie libre standard de formation des composés dans l'état gaz parfait à 25°C :

Composé	NO	Br ₂	NOBr
$\Delta_f G^\circ(25^\circ\text{C})$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	86 570	3 134	82 425

L'approximation d'Ellingham est supposée vérifiée.

On étudie dans cette partie C l'équilibre [1], en phase gazeuse ci-dessous :

**C-1. Enthalpie standard de formation du dibrome gazeux**

- C-1-1. Expliquer pourquoi l'enthalpie standard de formation à 25°C du dibrome gazeux n'est pas nulle.
- C-1-2. Calculer, à partir de l'entropie standard du dibrome dans les états gaz et liquide et de son enthalpie libre standard de formation, son enthalpie standard de formation dans l'état gazeux à 25°C .

C-2. Équilibre à 25°C (298,15 K)

Calculer, à partir des enthalpies libres standards de formation des composés intervenant dans la réaction [1] :

C-2-1. L'enthalpie libre standard molaire à 25°C de cette réaction.

C-2-2. Sa constante d'équilibre à 25°C .

C-3. Équilibre à 333K

On introduit, jusqu'à la pression $P_1 = 6\,000 \text{ Pa}$, dans un récipient de volume constant ($V = 2,000 \text{ L}$) initialement vide de l'oxyde d'azote (NO) à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8\,220 \text{ Pa}$.

C-3-1. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.

C-3-2. Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.

C-3-3. Dédurre des questions précédentes l'avancement de la réaction [1].

C-3-4. Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.

C-3-5. Calculer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction [1] à la température T_2 .

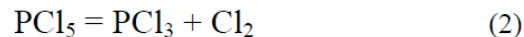
C-4. Enthalpie de la réaction

C-4-1. Déduire des questions C-2-2 et C-3-5 l'enthalpie standard de la réaction [1].

C-4-2. Déduire de l'enthalpie standard de formation de $\text{NO}_{(\text{gaz})}$ et des questions C-1-2 et C-4-1 l'enthalpie standard de formation de $\text{NOBr}_{(\text{gaz})}$ à 25°C .

Exercice 2 : Décomposition du pentachlorure de phosphore (Mines PSI – extrait)

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction (2) suivante :



Tous les composés sont ici gazeux et supposés parfaits. On notera K_p la constante de cet équilibre, qui vaut 1,85 à la température de 525 K. On notera P° la pression standard.

13- Cas n°1. On met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525 \text{ K}$ maintenue constante, 1 mole de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $P_{\text{tot}}=2 \text{ bar}$. Déterminer l'équation donnant l'avancement ξ de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme $K_p = f_1(\xi)$

14- Cas n°2. Dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, on place une mole de PCl_5 . Le volume de l'enceinte est constant et tel qu'avant toute réaction on a : $P_{\text{tot}}(0) = 2 \text{ bars}$. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) une fois l'équilibre atteint sous la forme $K_p = f_2(\xi)$. Exprimer la pression finale $P_{\text{tot}}(\xi)$ du système en fonction de cet avancement.

15- Cas n°3. On met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, 1 mole de PCl_5 et 1 mole d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $P_{\text{tot}} = 2 \text{ bar}$. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme $K_p = f_3(\xi)$.

16- Le tableau suivant regroupe les résultats numériques, avancements (ξ) et pressions à l'équilibre (en bar), correspondants aux 3 cas précédents :

Cas	$P_{\text{éq.}}$	ξ
1	2,00	0,693
2	3,21	0,605
3	2,00	0,769

En comparant les fonctions $f_2(\xi)$ et $f_3(\xi)$ à $f_1(\xi)$, justifier la valeur plus faible de l'avancement à l'équilibre dans le cas 2 par rapport au cas 1, et sa valeur plus forte dans le cas 3 par rapport au cas 1. Donner une interprétation physique à ces évolutions.