

PSI 2021 - 2022*
TD de Thermochimie (2)

EXERCICE 1 : Réduction de l'alumine

Le tableau ci-dessous contient les données thermodynamiques relatives à l'exercice.

On admettra que ces valeurs numériques sont constantes dans l'intervalle de température considéré.

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

On rappelle que l'aluminium fond à $660 \text{ }^\circ\text{C}$.

On ne tient pas compte de l'aluminium gazeux.

Composé	Al _(s)	Al _(l)	Al ₂ O _{3(s)}	C _(s)	CO _(g)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	10.9	-1674	0	-110	0
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	28	40	51	6	197	205

Questions préliminaires :

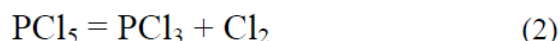
1. Déterminer l'enthalpie standard de fusion de l'aluminium et commenter son signe.
2. Déterminer l'entropie standard de fusion de l'aluminium et commenter son signe.

Action du carbone sur l'oxyde d'aluminium

1. Ecrire l'action de l'oxygène sur l'aluminium suivant la température dans l'intervalle [300, 2500]. Les réactions seront écrites pour une ½ mole d'oxygène.
2. Déterminer les expressions de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ(T)$, de ces réactions suivant la température dans l'intervalle [300, 2500].
3. Ecrire l'action du carbone sur le dioxygène et calculer l'enthalpie libre standard correspondante toujours pour ½ mole de O₂.
4. Montrer que la réaction de réduction de l'alumine par le carbone est favorisée pour des températures supérieures à 2000 °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 : $P_{\text{tot}}(0) = 2$ 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 $P_{\text{tot}} = 2$ 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.