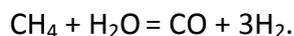


*PSI\* 16-17*  
*THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE (2)*

**EXERCICE 1 : « Gaz à l'eau »**

On considère la réaction de conversion du méthane, dite réaction du « gaz à l'eau » :



Cette réaction est envisagée à une température supérieure à 400 K où toutes les espèces sont gazeuses.

La pression totale du système sera prise égale à 1 bar (sauf dans certaines questions où les conditions seront précisées).

Dans l'hypothèse d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ(T) = 206,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ(T) = 214,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. On mélange à 800 K sous 1 bar :

CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
0.2 mol	0.1 mol	0.1 mol	0.6 mol

Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

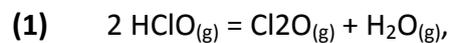
2. Reprendre la question à  $T = 600 \text{ K}$  dans les mêmes conditions.
3. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 1200 K en utilisant la loi de Van't Hoff.  
Comparer les différentes valeurs de  $K^\circ$  obtenues à différentes températures ; conclure quant à l'influence de  $T$  sur la réaction. Pouvez-vous généraliser ?
4. Déterminer l'état final du système avec les conditions initiales  $T = 1200 \text{ K}$  et les quantités de matière initiales :

CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
1 mol	0 mol	0 mol	1 mol

5. On augmente la pression, les autres variables intensives étant fixées.  
En étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens de déplacement de l'équilibre.
6. On ajoute un gaz inerte au mélange obtenu (en 4.), les variables intensives  $T, P$  étant fixées. Prévoir le comportement du système.
7. On ajoute maintenant du méthane à  $T, P$  et  $n_{\neq \text{CH}_4}$  constants. En étudiant le quotient de réaction, prévoir le sens d'évolution du système.
8. On reprend la même question mais en ajoutant cette fois-ci du monoxyde de carbone. Montrer que le sens d'évolution dépend de la proportion initiale de CO dans le mélange de départ ; reprendre les résultats de la question 4. pour conclure dans ce cas.

**EXERCICE 2 : Décomposition de l'acide hypochloreux en phase gazeuse (CCP MP 2016)**

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore  $\text{Cl}_2\text{O}$  et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



et de constante d'équilibre  $K_1(298 \text{ K}) = 11,1$

a. Calculer, à 298 K, l'entropie standard  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  de la réaction (1) et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^\circ(298 \text{ K})$  de la même réaction. Le signe de  $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$  était-il prévisible ?

b. En déduire la valeur de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$  de la réaction (1). Commenter le résultat obtenu. Déterminer enfin la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux  $\Delta_f H^\circ(\text{HClO})$  en phase gazeuse à 298 K.

c. Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta_r G_1$  dans le cas où initialement on dispose d'un système fermé de volume  $V$  contenant de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  pur sous une pression partielle  $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$ . Préciser alors le sens d'évolution du système.

d. Préciser la composition du système obtenu à l'équilibre.

e. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ? Justifier la réponse.

Espèces	HClO(g)	Cl <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	80,3	-241,3
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	236,6	266,1	188,7