

PSI 2015 - 2016*
TD de Thermochimie

Exercice 1 : Isomérisation du but-2-ène

On considère, à la température de 298 K et sous une pression de 1 bar, la réaction d'isomérisation du but-2-ène dont l'on notera le bilan : $E_{\text{but}} = Z_{\text{but}}$

- Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction, $\Delta_r G^\circ(298)$
- Initialement le système est constitué seulement de 1 mole de E_{but} .
Pour un avancement ξ de la réaction, exprimer l'enthalpie libre $G(T, P, \xi)$.
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T, P, \xi)$ de deux manières différentes.
- Tracer la fonction $G(T, P, \xi)$; commenter son allure et déterminer l'avancement à l'équilibre.

Données :

	E_{but}	Z_{but}
$\Delta_f H^\circ(298)$ kJ/mol	-10,05	- 5,69
$S^\circ(298)$ J/mol/K	296,2	300,5

Exercice 2 : Changement d'état du thiophène

	$\Delta_f H^\circ(298)$ kJ/mol	$S^\circ(298)$ J/mol/K	$\Delta_f G^\circ(298)$ kJ/mol
Thiophène gazeux	117	-	123
Thiophène liquide	80	180	120
Butane gazeux	-127	310	-14
Dihydrogène gazeux	0	130	0
Sulfure d'hydrogène gazeux	-21	-	-32

1. Indiquer pourquoi certaines valeurs du tableau sont nulles.
2. Calculer l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard pour la vaporisation d'une mole de thiophène à 298 K.
3. Calculer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K.
4. Calculer l'entropie absolue du thiophène à 298 K
5. Soit la réaction en phase gazeuse : $C_4H_4S + 4H_2 = H_2S + C_4H_{10}$. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

Exercice 3 : Equilibre de DEACON

On s'intéresse à la réaction en phase gazeuse : $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

1. Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de cette réaction. Commenter les signes de ces quantités.
2. Donner la valeur de sa constante à 750 K.
3. Sous une pression totale maintenue à 1 bar et une température de 750 K, on mélange une mole de dioxygène et 4 moles de HCl.
 - a. Donner l'équation permettant de calculer l'avancement de la réaction sous la forme $K^\circ = f(\xi)$, où f est une fonction à déterminer.
 - b. La résolution numérique de l'équation précédente donne $\xi_{\text{éq}} = 0.68 \text{ mol}$; vérifier votre résultat et déterminer la composition molaire finale du mélange.

Les questions suivantes vont nous permettre de comprendre comment optimiser la réaction en jouant sur les paramètres du système.

4. Quels sont les variables intensives correspondant à cet équilibre ? Déterminer le nombre minimal de ces paramètres intensifs à déterminer pour les connaître tous.
5. On augmente (ou on diminue) la température à partir de l'état d'équilibre ; indiquer en justifiant à l'aide d'une loi portant sur K° quelle va être l'évolution du système.
6. On augmente (ou on diminue) maintenant la pression du système à l'équilibre ; indiquer à partir de l'étude du quotient de réaction quelle va être l'évolution du système.
7. A partir de l'équilibre établi en 3., on ajoute une faible quantité d'air à T et P constants ; montrer que l'étude de Q_r permet de déterminer comment réagit le système.

Données à 298 K :

	HCl	Cl ₂	O ₂	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	- 92,3	0	0	- 241,9
S° (J/K/mol)	187	223	205	189