

Section: MP1

Date: 25 Février 2016

Durée: 1H

EXERCICE N°1 :

Le bromure de phosphonium PH_4Br solide se dissocie selon la réaction :



1- Calculer la variance du système à l'équilibre et donner la signification de la valeur trouvée dans chacun des deux cas suivants :

- Equilibre réalisé à partir d'un mélange quelconque de constituants.
- Equilibre réalisé à partir de la dissociation de PH_4Br initialement seul.
- Peut-on choisir arbitrairement pour le système (1-a) :
 - Le volume, la température et la pression partielle de PH_3 ? Justifier.
 - La pression totale et la fraction molaire de PH_4Br ? Justifier.
 - Les fractions molaires de PH_3 et HBr ? Justifier.

2- Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

- D'une compression à température constante ?
- D'une faible addition de $\text{PH}_4\text{Br(s)}$ à température et volume constants ?
- D'une faible addition de l'Argon (Ar) à température et pression constantes ?

3- Calculer, à $T_1 = 298 \text{ K}$, les grandeurs thermodynamiques standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ et commenter leurs signes.

4- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K°_1 à $T_1 = 298 \text{ K}$.

5- Justifier dans quel sens se déplace l'équilibre si l'on augmente la température.

6- Calculer la constante d'équilibre K°_2 à $T_2 = 350 \text{ K}$. On suppose que $\Delta_r H^\circ$ est constante dans l'intervalle de température considéré. Interpréter le résultat obtenu.

7- Dans un réacteur de volume $V = 5 \text{ L}$, initialement vide et maintenu à $T_2 = 350 \text{ K}$, on introduit une masse m de $\text{PH}_4\text{Br(s)}$, 0,1 mole de $\text{PH}_3(\text{g})$ et 0,1 mole de HBr(g) (le volume occupé par le solide est négligeable devant celui du mélange gazeux).

- Préciser le sens d'évolution du système. Justifier votre réponse.
- Déterminer les pressions partielles de HBr et de PH_3 à l'équilibre.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- Enthalpies standard de formation à 298K (en kJ.mol^{-1}) :

$\Delta_f H^\circ(\text{PH}_4\text{Br, s}) = -127,5$; $\Delta_f H^\circ(\text{PH}_3, \text{g}) = 5,4$; $\Delta_f H^\circ(\text{HBr, g}) = -36,4$;

- Entropies absolues standard à 298 K (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) :

$S^\circ(\text{PH}_4\text{Br, s}) = 109,9$; $S^\circ(\text{PH}_3, \text{g}) = 209,8$; $S^\circ(\text{HBr, g}) = 198,5$

EXERCICE N°2 :

On réalise une détente isotherme ($T = 300 \text{ K}$) de deux moles d'un gaz parfait d'un état initial ($P_1 = 2 \text{ bars}$) à un état final ($P_2 = 1 \text{ bar}$).

Déterminer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

Donnée :

$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$