

Thermochimie

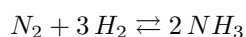
6.1 Énoncés

► Exercice 6.1 : Questions de cours

1. Énoncer la loi de Van't Hoff.
2. Donner le lien entre $\Delta_r G^\circ$ et K° pour un équilibre chimique.
3. Indiquer l'influence de la température et de la pression sur l'avancement d'un équilibre chimique.

► Exercice 6.2 : Formation de l'ammoniac

L'équilibre homogène suivant, en phase gazeuse, s'établit lors de la synthèse industrielle de l'ammoniac :



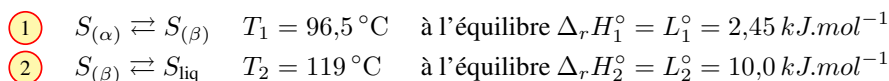
Une expression approchée de l'affinité chimique standard de cette réaction est : $\mathcal{A}^\circ(T) = 92,3 - 0,198 T$ (en $kJ.mol^{-1}$).

1. Calculer la constante de cet équilibre à $450^\circ C$.
2. On introduit, dans une enceinte initialement vide, à la température $t = 450^\circ C$ et sous la pression $p = 300 \text{ bar}$ fixée, $1,00 \text{ mol}$ de diazote et $3,00 \text{ mol}$ de dihydrogène. Donner, en supposant que les gaz sont parfaits, la composition du mélange à l'équilibre.

On donne $R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

► Exercice 6.3 : Équilibre métastable

Le soufre, sous pression $p = 1,00 \text{ atm}$, existe sous trois états condensés, $S_{(\alpha)}$ (solide), $S_{(\beta)}$ (solide) et S_{liq} . On donne, sous $p = 1,00 \text{ atm}$:



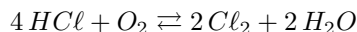
1. En négligeant les variations de l'enthalpie et de l'entropie avec la température, déterminer T_3 , la température théorique de l'équilibre :



2. Montrer que cet équilibre est "métastable". Commenter.

► Exercice 6.4 : Équilibre de Deacon

À 490 °C, on envoie un mélange de chlorure de dihydrogène gazeux et de dioxygène sur du chlorure cuivrique qui catalyse la réaction :



On appelle x la fraction molaire de HCl disparu à l'équilibre, p_{O_2} la pression partielle de O_2 à l'équilibre et K° la constante de cet équilibre. Tous les constituants sont gazeux.

1. Donner la relation entre x , p_{O_2} et K° dans le cas d'un mélange de départ équimolaire.
2. On part d'un mélange de HCl et O_2 équimolaire. La pression p_T , fixée, vaut 1,00 bar. On mesure $x = 0,75$. Calculer K° .
3. On porte la pression à $p'_T = 1,025$ bar.
 - (a) Prévoir le sens de l'évolution du système.
 - (b) Calculer la nouvelle valeur de x à l'équilibre.

► Exercice 6.5 : Le brome

Soient les enthalpies libres standard de formation à 298 K :

	$Br_{(aq)}^-$	$Br_{3(aq)}^-$	$Br_{2(aq)}$	$Br_{2(l)}$	$Br_{2(g)}$
$\Delta_f G^\circ (J.mol^{-1})$	-102840	-105755	4088	0	3143

1. Quel est l'état standard de référence du dibrome à 298 K ?
2. Calculer, à 298 K, la constante de l'équilibre homogène en solution aqueuse entre $Br_{2(aq)}$, $Br_{(aq)}^-$ et $Br_{3(aq)}^-$.
3. Une solution aqueuse contient du bromure de potassium à $1,00 mol.L^{-1}$. On lui ajoute un excès de dibrome liquide. Calculer alors les concentrations en $Br_{2(aq)}$, $Br_{(aq)}^-$, $Br_{3(aq)}^-$ ainsi que la pression en $Br_{2(g)}$.
Peut-on imposer une pression de brome gazeux égale à 1,00 bar ?
On donne $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

► Exercice 6.6 : Formation d'iodure d'hydrogène

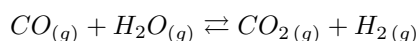
On donne à $T = 1000$ K fixée :



Dans un volume $V = 10,0$ L initialement vide, on place $5,00.10^{-1}$ mol de dihydrogène et $5,00.10^{-1}$ mol de diiode. Décrire l'état final (quantités de matière, fractions molaires et pressions partielles).

► Exercice 6.7 : Avancement et rendement

On étudie l'équilibre :

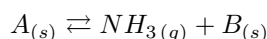


On part d'un mélange contenant 6 fois plus d'eau que de monoxyde de carbone. À 460 °C, 95 % de $CO_{(g)}$ a disparu.

1. Calculer la constante K° de cet équilibre.
2. On donne, pour cette réaction, $\Delta_r H^\circ = -41,0 kJ.mol^{-1}$. À quelle température la conversion du monoxyde de carbone aura-t-elle lieu avec le même rendement, sans être contraint de mettre un excès d'eau ? Conclure.

► **Exercice 6.8 : Déplacement d'équilibre par ajout de produit**

On étudie l'ammoniacate solide $A_{(s)}$ qui se dissocie à la température $T = 300\text{ K}$ selon la réaction :



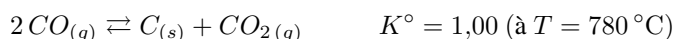
À $T = 300\text{ K}$, la constante K° de cet équilibre vaut $5,00 \cdot 10^{-2}$.

1. On part de $A_{(s)}$ seul dont on introduit $1,00 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ dans un volume initialement vide $V = 100\text{ L}$ à $T = 300\text{ K}$ fixée.
Calculer l'état final (quantités de matière et pression totale).
2. Quelle est la quantité de matière de NH_3 que l'on doit ajouter dans le volume précédent pour que seulement $1,00\text{ ‰}$ (un pour mille) de $A_{(s)}$ soit dissocié ?
On donne $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

► **Exercice 6.9 : Le carbone et ses oxydes**

On introduit, dans une enceinte à $T = 780^\circ\text{C}$ fixée, $1,00\text{ mol}$ de carbone $C_{(s)}$ et $5,00 \cdot 10^{-1}\text{ mol}$ de dioxygène $O_{2(g)}$. La pression est fixée à $1,00\text{ bar}$.

On donne :



Déterminer l'état final (quantités de matière, pressions partielles).

On pourra supposer que la réaction $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ est totale et que $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ est équilibrée.



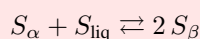
— Le coup de pouce —

Exercice 2 :

3.(b) : On trouve $x = 0,7515$.

Exercice 3 :

1. Que vaut $\Delta_r G(T_1)$?
2. On pourra étudier le signe de $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction suivante :



Exercice 5 :

2. On trouve $K^\circ = 16,89$.
3. Utiliser un tableau d'avancement. On trouve $[Br^-] = 2,36 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 7 :

2. On trouve $T_2 = 162^\circ\text{C}$.

Exercice 8 :

On trouve $0,20\text{ mol}$ de NH_3 .