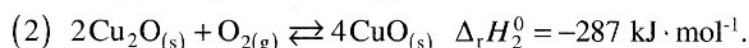
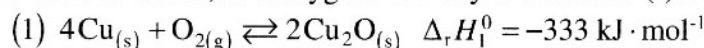


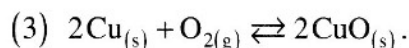
TD Tchi1: Thermochimie

Exercice 1 : Enthalpies de réactions : variations d'états

Soient les réactions entre le cuivre, le dioxygène et l'oxyde de cuivre (I) :



1. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^0$ de la réaction d'équation :



2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

Exercice 2 : Interprétation de signes de grandeurs de réaction

L'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ est réduite en magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ par le monoxyde de carbone.

1. Écrire l'équation de la réaction pour une mole de $\text{CO}_{(g)}$.

2. À partir des données thermochimiques, calculer les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ de cette réaction, à 298 K. Commenter le signe de l'enthalpie standard de réaction.

3. Déterminer la valeur de $\Delta_r G^0$ à 500 K avec l'hypothèse d'indépendance des enthalpie et entropie standard de réaction (hypothèse d'Ellingham).

Données :	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$
$\Delta_r H^0 (298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-394	-111	-823	-1121
$S_m^0 (298 \text{ K})$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	214	198	90	146

Exercice 3 : Constante d'équilibre en phase gazeuse

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$.

II.1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction à 298 K.

II.2. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction à 298 K.

II.3. On suppose que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ne varient pas avec la température T . Calculer, dans le cadre de cette approximation, la constante d'équilibre K^0 à 700 K.

II.4. En réalité, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dépendent de la température.

a) Donner la loi de la variation de $\Delta_r H^0$ en fonction de T .

b) Même question pour $\Delta_r S^0$.

c) Calculer $\Delta_r H^0$ à 700 K.

d) Calculer $\Delta_r S^0$ à 700 K.

II.5 Calculer la constante d'équilibre à 700 K, compte-tenu des variations de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$ avec T .

II.6 Pour réaliser la synthèse de l'ammoniac, on part d'un mélange d'azote et d'hydrogène dans les proportions stœchiométriques à la température T .
On veut obtenir un rendement de 50 %. Quelle doit être alors la pression P_e dans le réacteur lorsque l'état final d'équilibre est atteint, sachant qu'à la température T , la constante d'équilibre est de $8,7 \cdot 10^{-5}$?

Données dans l'état standard à 298 K

	NH_3	N_2	H_2
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-46,19	0	0
$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	192,5	190,6	130,6
$C_p^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	35,8	29,1	28,8

Les capacités calorifiques molaires standard sont supposées indépendantes de la température.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Exercice 4 : Pression d'équilibre chimique gaz-solides

On considère la réaction de décomposition thermique du carbonate de calcium selon l'équation bilan :



- I.1. a)** Quels sont les noms courants :
- du carbonate de calcium $CaCO_3$,
 - de l'oxyde de calcium CaO .

b) Dans quel type d'installation industrielle cette réaction est-elle mise en œuvre ?

- I.2.** On chauffe du carbonate de calcium dans un récipient fermé, vide d'air et dont on peut mesurer la pression intérieure. Lorsque l'équilibre est atteint, on relève les valeurs de pression suivantes pour deux températures :

Température (K)	1 000	1 200
Pression (bar)	$8,96 \cdot 10^{-2}$	3,26

- a)** Etablir les équations permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$, en précisant les hypothèses émises.
- b)** Calculer alors $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ en indiquant les unités.

- I.3.** A la température de $1\,008\text{ K}$, la pression d'équilibre est de $0,106\text{ bar}$. Vérifier ce résultat par le calcul.
- I.4.** Dans une enceinte de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit $0,1\text{ mol}$ de CaO . On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à $1\,008\text{ K}$. On introduit alors lentement du dioxyde de carbone. Soit n le nombre de moles de ce gaz introduit.
- Montrer que si la pression P dans l'enceinte est inférieure à la pression d'équilibre, il n'y a pas de réaction entre CaO et CO_2 .
 - Calculer la valeur de n pour que la pression dans l'enceinte soit égale à la pression d'équilibre.
 - Etudier alors la variation de la pression P en fonction de n , nombre de moles de dioxyde de carbone introduites.
 - Etablir et tracer le graphe représentatif de la variation de P en fonction de n .
- I.5.** Toujours dans la même enceinte, préalablement vidée du système précédent, on introduit cette fois $0,1\text{ mol}$ de CaCO_3 . On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à $1\,008\text{ K}$. CaCO_3 se dissocie.
- Montrer que cette dissociation n'est pas totale.
 - A l'état final, quelle est la pression dans l'enceinte ?
 - Déterminer le nombre de moles de chaque constituant alors présent dans le système à l'état final.
- I.6.** Au système final précédent, on ajoute $0,1\text{ mol}$ de CO_2 .
- Dans quel sens va évoluer le système ?
 - Déterminer, sans aucun calcul, la composition du système lorsque la réaction sera terminée.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 5 : Pouvoir calorifique inférieur d'un combustible

- Écrire l'équation bilan de la réaction (1) de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$ en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.
 - Calculer l'enthalpie standard à 25°C de la réaction (1), $\Delta_r H_1^0(25^\circ\text{C})$. Commenter.
 - On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, le transfert thermique libéré, à 25°C et 1 bar, lors de la réaction de combustion, quand l'eau est formée à l'état vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'éthanol consommé.
 - Un brûleur est alimenté à pression constante ($P^0 = 1\text{ bar}$) et à 25°C par 4 moles d'éthanol liquide et par 100 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.
- Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.
 - Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.
 - En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_s des gaz sortant du brûleur.

Données :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0(298\text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-276,5	0	-393,5	-241,8	0
C_p^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	110,5	29,5	38,7	37,7	30,65
Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	46				

Composition molaire de l'air : 21 % de dioxygène et 79 % de diazote.

Exercice 6 : « Rendement » théorique maximal d'une pile à combustible

L'une des technologies permettant la production d'énergie, tout en limitant celle des gaz indésirables, est la pile à combustible. L'équation bilan de son fonctionnement est

$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. On considèrera ici que la pile constitue un système fermé en évolution monobare ($P^0 = 1 \text{ bar}$) monotherme ($T = 298 \text{ K}$) réversible, pour lequel les transferts énergétiques reçus sont, pour une mole d'eau produite :

- un travail utile électrique W_e ;
- un travail des forces de pression W_p ;
- un transfert thermique Q_p .

Les espèces chimiques composant la pile sont dans leur état standard.

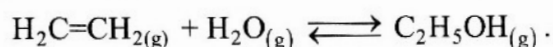
1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_f H^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ à 298 K correspondant à la réaction de fonctionnement de la pile.
2. Exprimer $\Delta_r H^0$ en fonction des transferts énergétiques reçus par la pile.
3. On rappelle que dans les conditions de fonctionnement de la pile, $\Delta_r G^0 = W_e$.
 - a) En déduire le transfert thermique Q_p que la pile doit échanger avec le thermostat pour maintenir la température constante.
 - b) Quel serait le sens de variation de la température si la pile évoluait de façon adiabatique ? Que pouvez-vous en conclure quant aux difficultés technologiques inhérentes ?
 - c) On définit un rendement théorique maximal η (ou efficience) de la pile par $\eta = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0}$.

Justifier cette expression et la calculer à 298 K . Commenter.

<i>Données :</i>	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^0 (298 \text{ K}) \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-242
$S_m^0 (298 \text{ K}) \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205	131	189

Exercice 7 : Influence de la température sur la synthèse de l'éthanol

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène de bilan :



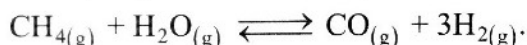
1. Calculer l'enthalpie libre de réaction du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de $0,5 \text{ bar}$ chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar .
2. Conclure sur l'évolution du système.
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre à pression et composition fixées ?

On donne, à 298 K , les grandeurs molaires de formation suivantes :

Composé	$\Delta_f H_i^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_i^0 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_{2(g)}$	52,3	220
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241,8	189
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	-235,1	283

Exercice 8 : Avancement du reformage du méthane

Les combustibles renferment des produits sulfurés. Une première opération de désulfuration est réalisée à 400 K sur le méthane : à la sortie de cette unité de traitement, le mélange gazeux équimolaire en H_2O et CH_4 est porté à la température de 1223 K sous une pression constante de 10 bar, en présence de catalyseurs de nickel. L'équation-bilan de cette réaction s'écrit



Il est possible de calculer l'enthalpie et l'entropie standard de cette réaction :

$$\Delta_r H^0 = 191,8 + 46,6 \cdot 10^{-3} T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ et } \Delta_r S^0 = -50,8 + 46,6 \ln T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

1. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 1223 K.
2. Partant du mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau (obtenu à la fin de l'opération de désulfuration), exprimer les pressions partielles des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de ξ , l'avancement de la réaction à un instant t quelconque et de la pression P .
3. Montrer que le quotient de la réaction à t s'écrit $Q_r = \frac{\alpha \xi^4}{(1 - \xi^2)^2}$.
4. Pour la suite, on utilisera $\alpha = 675$. Calculer ξ à l'équilibre ainsi que les valeurs des différentes pressions partielles dans les conditions de l'opération de reformage.

Exercice 9 : Dismutation de l'oxyde cuivreux

Soit l'équilibre hétérogène $4\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$ pour lequel on suppose que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température.

1. a) Calculer la variance de cet équilibre. L'interpréter.
b) Que devient cette variance si initialement le système ne contient que l'espèce $\text{CuO}_{(s)}$?
2. Au deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre P_1 et P_2 suivantes :

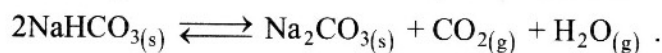
$T_1 = 1223 \text{ K}$	$P_1 = 4660 \text{ Pa}$
$T_2 = 1323 \text{ K}$	$P_2 = 29610 \text{ Pa}$

En déduire les valeurs de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$.

3. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à la température $T_3 = 1273 \text{ K}$, on place 0,1 mol de $\text{CuO}_{(s)}$, 0,01 mol de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et n mol de dioxygène. Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour
 - a) $n = 0,01 \text{ mol}$;
 - b) $n = 0,02 \text{ mol}$.
4. A partir de l'équilibre obtenu à la question 3.a), on augmente la température de 1 K : dans quel sens le système évolue-t-il ?
5. A partir de l'équilibre obtenu à la question 3.a), on ajoute 10^{-3} mol de $\text{CuO}_{(s)}$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants : dans quel sens le système évolue-t-il ? Quelle est l'état final du système ?

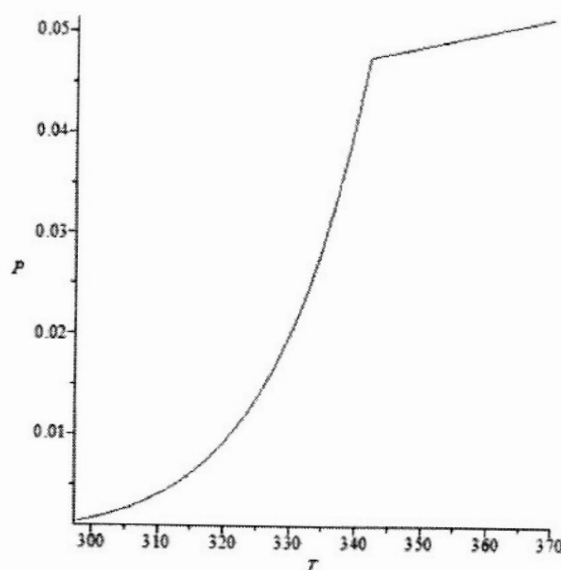
Exercice 10 : Décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium à volume constant

L'hydrogénocarbonate de sodium peut se dissocier selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction, supposée indépendante de la température.
2. La constante d'équilibre vaut $4,9 \cdot 10^{-7}$ à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.
3. Dans une enceinte de volume constant $V = 30,0$ L, initialement vide, on introduit $n = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{NaHCO}_{3(s)}$. Quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de 298 K ainsi que les quantités de matière des différents composés. Que vaut alors l'enthalpie libre de réaction du système ?
4. Le volume est maintenu constant à 30,0 L. On augmente régulièrement la température jusqu'à 370 K. On relève la pression totale en fonction de la température. La courbe obtenue est donnée ci-dessous (température en kelvin et pression en bar).
 - a) Interpréter l'allure de la courbe en précisant l'état du système dans les deux domaines.
 - b) Donner les expressions littérales des équations des deux parties de la courbe ainsi que le signe de l'enthalpie libre de réaction du système dans chaque domaine.

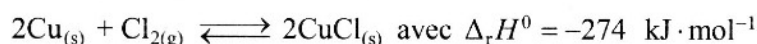
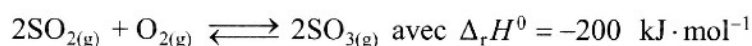
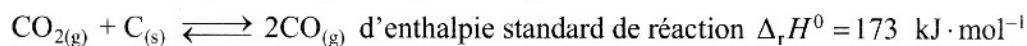
Composé	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H_i^0$ (kJ · mol ⁻¹)	-950,8	-1130,7	-393,5	-241,8



Exercice 11 : Rupture ou déplacement d'équilibre ?

Pour chacun des équilibres chimiques précisés ci-dessous :

1. Calculer le nombre de degrés de liberté du système associé.
2. Prévoir la conséquence d'une augmentation de température ou de pression. On précisera les cas où une rupture d'équilibre peut être possible.



Exercice 12 : Relation particulière à l'équilibre

Dans les cas suivants, calculer la variance, puis éventuellement la variance réduite, de l'équilibre associé à la réaction $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$.

1. Cas général d'un mélange initial quelconque de réactifs et de produits.
2. Cas d'un mélange initial ne contenant que les réactifs en proportions quelconques.
3. Cas d'un mélange initial ne contenant que les réactifs en proportions stœchiométriques.

Exercice 13 : Equilibres simultanés

On considère un récipient de volume fixé, à température fixée, siège des deux équilibres simultanés suivants : (1) $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ de constante d'équilibre K_1^0 et (2) $2\text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ de constante d'équilibre K_2^0 .

1. Quelle est la variance de ce système ?
2. Que se passe-t-il si on ajoute dans le système **a)** du carbone $\text{C}_{(s)}$? **b)** du monoxyde $\text{CO}_{(g)}$?

Exercice 14 : Equilibres successifs

A 800°C , la réduction de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ par $\text{H}_{2(g)}$ met en jeu deux réactions : (1) $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 3\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ associée à $K_1^0 = 3,22$ et (2) $\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ associée à $K_2^0 = 0,63$.

1. Ces deux équilibres peuvent-ils être simultanés ?
2. Dans un réacteur de volume $V = 40 \text{ L}$ maintenu à la température $T = 800^\circ\text{C}$, on introduit 4 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ et n mol de $\text{H}_{2(g)}$. Étudier et tracer $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = f(n)$.