

Travaux Dirigés

Thermodynamique des transformations chimiques

L2 - Chimie
Université Paris Est Créteil

Année 2022 - 2023

Exercice 1 - Enthalpie de réaction

Le nitrile acrylique est un intermédiaire dans la fabrication de fibres synthétiques. Il peut être élaboré suivant la réaction :



Quelle est l'enthalpie standard de la réaction à 25°C ?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K			
	HCN	CH ₃ CHO	CH ₃ CH(OH)CN
ΔH_f° (kJ/mol)	-130	-166	-1980

Exercice 2 - Enthalpie de réaction

On dispose des enthalpies standard de formation molaire des composés suivants :

	CO ₂ (g)	H ₂ O (liq)	C ₆ H ₆ (liq)
ΔH_f° (kJ/mol)	-393.1	-285.5	57.9

- a. Calculer la variation d'enthalpie ΔH_f° de la réaction de combustion du benzène.
- b. Calculer la variation d'enthalpie ΔH° correspondant à la réaction d'hydrogénation de 100 cm³ de benzène C₆H₆ (liq) en cyclohexane C₆H₁₂ (liq) sachant que la variation d'enthalpie de la réaction de combustion du cyclohexane liquide est de : $\Delta H_c^\circ = -3925 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

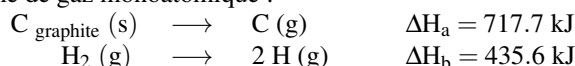
Données : Densité de C₆H₆ (liq) : $\rho = 0.878$

Exercice 3 - Enthalpie de liaison

On dispose de la table d'enthalpies standard molaires de formation prises à partir de C graphite et de H₂ :

Composés	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)
Propane C ₃ H ₈ (g)	-103.7
Butane C ₄ H ₁₀ (g)	-124.6
But-1-ène C ₄ H ₈ (g)	1.3

On dispose en outre des enthalpies de dissociation du carbone et de l'hydrogène moléculaire en C et H pris sous la forme de gaz monoatomique :



1. Quelles valeurs ont les enthalpies des liaisons E_{C-C}, E_{C-H}, E_{C=C} à 25 °C ?
2. En admettant la règle d'additivité des enthalpies de liaison, calculer l'enthalpie de formation standard ΔH_f° de l'isoprène CH₂ = C(CH₃) - CH = CH₂ sous forme gazeuse à 25 °C.
3. Sachant que l'enthalpie standard molaire de formation ΔH_f° réelle de l'isoprène est de 75.7 kJ/mol, commenter le résultat précédent.

Exercice 4 - Enthalpie de réaction

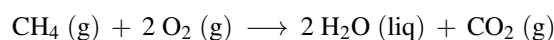
On admet, pour simplifier qu'une essence est composée d'un mélange d'alcane ayant chacun pour formule C_6H_{14} .

1. Ecrire l'équation bilan de combustion complète de cette essence.
2. L'essence précédente a un pouvoir calorifique de 4200 kJ/mol et une masse volumique de 750 kg/m^3 . Sachant qu'une voiture consomme en moyenne 8 L de cette essence pour 100 km :
 - a. Calculer la quantité de chaleur fournie par la combustion de l'essence pour un parcours de 100 km .
 - b. Calculer la masse de CO_2 rejeté lors de ce parcours (toujours en supposant que la combustion est complète).

Exercice 5 - Calcul d'une température de flamme

Une réaction très rapide peut produire une inflammation à pression constante sans que des échanges thermiques avec le milieu extérieur aient eu le temps de s'établir : la chaleur libérée sert uniquement dans ce cas à échauffer les constituants du système. La température finale s'appelle "température de flamme".

Le méthane réagit à 298 K dans l'air avec une proportion théorique en dioxygène, par une explosion.



En admettant que la chaleur serve à élever la température des produits de la réaction et des gaz en excès, déterminer la température atteinte, lorsque l'on fait réagir, à 1 atm. , 1 mole de méthane avec :

- a. le volume d'oxygène exactement nécessaire à sa disparition complète.
- b. le volume d'air exactement nécessaire à sa disparition complète (on considèrera que l'air est formé de 20% d'oxygène et de 80% d'azote en volume).

Données :

Enthalpies standard de formation (298 K) et capacités thermiques		
produits	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_p (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$CH_4 (g)$	-74.8	$23.65 + 47.88 \times 10^{-3}T$
$O_2 (g)$		$29.97 + 4.18 \times 10^{-3}T$
$N_2 (g)$		$27.88 + 4.27 \times 10^{-3}T$
$CO_2 (g)$	-393.1	$35.77 + 4.10 \times 10^{-3}T$
$H_2O (g)$		$30.01 + 10.71 \times 10^{-3}T$
$H_2O (liq)$	-285.8	75.47

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta H_v^\circ = 40.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 - Calorimétrie

Dans un calorimètre, on refroidit 300 g d'eau à 50°C en y ajoutant 150 g de glace à 0°C . Quelle est la température finale du mélange ?

Données : $\Delta H_{\text{fus},H_2O}^\circ = 6.01 \text{ kJ/mol}$; $c_{p,H_2O(l)} = 4,18 \text{ J/K/g}$

Exercice 7 - Calorimétrie

Soit un calorimètre constitué par un vase DEWAR contenant 200 ml d'eau et dans lequel plonge une résistance de 3000Ω . On fait passer dans cette résistance un courant de 0.1 A pendant 2 mn , ce qui induit une augmentation de température liée au dégagement de chaleur par effet Joule. Dans les conditions expérimentales étudiées, la température qui était initialement de 18.30°C à l'intérieur du calorimètre, se stabilise à 21.77°C .

1. Sachant que le travail électrique s'exprime selon $W_{elec} = RI^2t$, calculer la capacité calorifique du calorimètre.
2. Dans ce calorimètre préalablement vidé et séché, on introduit 100 ml de $H_2SO_4 \text{ 1M}$ et 200 ml de $NaOH \text{ 1M}$. La température du calorimètre et de la solution, qui était initialement de 22.50°C , s'équilibre à la valeur de 30.08°C . Calculer la chaleur latente de neutralisation d'une mole de H_2SO_4 , ΔH_n° .
3. Quelle est l'enthalpie standard ΔH_f° de la réaction de formation de l'eau à partir de ses ions :



4. Dans ce calorimètre, on verse 100 ml de H₂SO₄ 1M et 200 ml d'eau pure. La température initiale est de 23.10 °C. On ajoute 8 g de soude solide (à 23.10 °C), la température s'élève jusqu'à 35.85 °C. Comparer ce nouveau ΔT à celui de la question précédente. Calculer la chaleur molaire de dissolution ΔH_d^o de NaOH dans l'eau.

Données : Chaleur massique de l'eau est C_{p,H₂O} = 4.18 J.g⁻¹.K⁻¹
Masse volumique du mélange : 1.04 g.cm⁻³
Capacité calorifique massique du mélange : C_{p,m} = 4.096 J.g⁻¹.K⁻¹
Masses atomiques : Na=23 ; O=16 ; H=1

Exercice 8 - Calculs d'entropie

Calculer la quantité d'énergie nécessaire ainsi que la variation d'entropie mise en jeu pour transformer, à pression constante, 100 grammes d'eau de l'état de glace à -20 °C jusqu'à l'état de vapeur à 227 °C.

Données :

composés	H ₂ O (s)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)
C _p (cal.K ⁻¹ .g ⁻¹)	0.5	1.0	8.28 + 0.15 × 10 ⁻³ T + 1,34 × 10 ⁻⁶ T ²
Enthalpie de fusion de l'eau à 0 °C : ΔH _{fus} = 6,02 kJ.mol ⁻¹			
Enthalpie de vaporisation de l'eau à 100 °C : ΔH _{vap} = 40,8 kJ.mol ⁻¹			

Exercice 9 - Loi de Kirchhoff

Soit l'équation de formation de l'eau gazeuse : H₂ (g) + ½ O₂ (g) → H₂O (g)

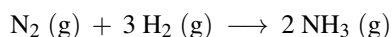
1. Calculez l'enthalpie de formation de l'eau gazeuse à 800 K :
 - a. En négligeant la dépendance en température des Cp. Concluez.
 - b. Sans négliger la dépendance en température des Cp. Concluez.
2. Calculez l'entropie de formation de l'eau gazeuse à 298K.
3. Calculez l'entropie de formation de l'eau gazeuse à 600 K :
 - a. En négligeant la dépendance en température des Cp. Concluez.
 - b. Sans négliger la dépendance en température des Cp. Concluez.

Données :

Enthalpies de formation, entropies standard (298 K) et capacités thermiques en fonction de T			
	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)
c _p ^o (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	27.28 + 3.26 × 10 ⁻³ T	29.96 + 4.18 × 10 ⁻³ T	30.01 + 10.71 × 10 ⁻³ T
S ^o (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	130.6	205.0	188.7
ΔH _f ^o (kJ.mol ⁻¹)			-241,83

Exercice 10 - Loi de Kirchhoff

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



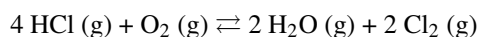
1. Pourquoi l'enthalpie de formation de N₂ (g) et H₂ (g) est-elle nulle ?
2. Calculer la capacité thermique isobare standard de la réaction, Δ_rc_p^o.
3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^o à 298 K et à 400 K en supposant que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température. Est-ce que cette hypothèse vous paraît raisonnable sur l'intervalle de température considéré ?
4. L'enthalpie libre standard de la réaction, ΔG_r^o, à 298 K vaut -33.3 kJ/mol. Calculer ΔG_r^o à 400 K.
5. En déduire l'entropie standard molaire de H₂ (g) à 298 K. Pouvaient-on prévoir le signe de ΔS_r^o ?

Données :

Grandeur thermodynamique à 298 K			
	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
ΔH_f° (kJ/mol)	0	0	-46.21
S_m° (J/K/mol)	191.58		192.59
c_p° (J/K/mol)	29.13	28.84	35.66

Exercice 11 - Constantes d'équilibre et loi d'action de masse

Soit l'équilibre (dit de Deacon) en phase gazeuse idéale :



A 900 K, la constante d'équilibre K^o vaut 0.848.

1. Donnez la valeur et les unités de la constante d'équilibre K_p exprimée en Pa à 900 K.
2. On met en présence 1 mole de chaque composé dans un récipient de 20 L à cette température.
 - a. Calculez le produit des activités.
 - b. Utilisez l'écriture de la loi d'action de masse pour définir si le système est à l'équilibre. Si non, dans quel sens va-t-il évoluer ? Quelle autre méthode pouvait-on utiliser pour répondre à cette question ?
3. A 700K, la constante d'équilibre K^o vaut 66.9. En déduire la valeur de ΔH^o de cette réaction, supposé constant dans l'intervalle de température 500 – 1000 K.
4. On réalise l'équilibre à 900K. Dans quel sens la réaction va-t-elle évoluer :
 - a. Si on comprime le système à T constante ?
 - b. Si on ajoute à pression et température constantes du diazote gazeux ?

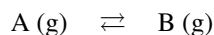
Exercice 12 - Potentiel chimique

Le méthanol CH₃OH est un liquide dont la masse volumique vaut $\rho = 0.79 \text{ g.cm}^{-3}$.

- a. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol liquide pour une variation de pression de 1 mbar, à 25°C (à partir de $P = 1 \text{ bar}$).
- b. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux à 25°C, avec $dP/P = 10^{-3}$ (variation de 1 mbar pour une pression de 1 bar). Le méthanol gazeux est assimilé à un gaz parfait. Comparer cette variation avec celle relative au méthanol liquide.

Exercice 13 - Ecriture de l'évolution de la réaction

On étudie à 25°C sous une pression de 1 bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane gazeux (A) et le n-butane gazeux (B) qui s'écrit sous la forme :

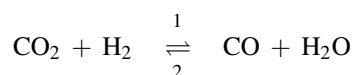


1. Calculer l'enthalpie libre standard ΔG_r° de cette réaction.
2. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard du système obtenu à partir d'un nombre de moles initial de A, $n_0 = 1 \text{ mol}$, en fonction de l'avancement ξ de la réaction et en fonction de $\alpha = \xi/n_0$.
3. Etude de la fonction $G(\xi)$:
 - a. Calculer la valeur de ξ à l'équilibre, noté ξ_{eq} .
 - b. Représenter les variations de G en fonction de ξ . Tracer la courbe $G = f(\xi)$
 - c. Indiquer sur le graphique le signe de l'affinité du mélange réactionnel et conclure sur les conditions d'évolution spontanée du système.

Données : $\mu_{298, \text{isobutane}}^\circ = -17.98 \text{ kJ/mol}$; $\mu_{298, \text{n-butane}}^\circ = -15.71 \text{ kJ/mol}$

Exercice 14 - Evolution spontanée d'un système en réaction chimique

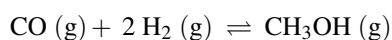
A 3500 K, la constante d'équilibre de la réaction suivante vaut 8,28 :



1. Calculer ΔG° à 3500 K pour la réaction dans le sens 1.
2. Si l'on part d'un mélange équimolaire de CO_2 et de H_2 , quelle sera la fraction de CO_2 transformée lorsque l'équilibre sera atteint ? Soit α_{eq} cette valeur.
3. Calculer dG/dx (avec x l'avancement de la réaction) dans le sens 1 lorsque la fraction transformée au cours de la réaction est $\alpha_{\text{eq}}/2$. Interpréter le signe du résultat obtenu.
4. Calculer dG/dx lorsqu'on part d'un mélange de 1 mole de CO , 1 mole de H_2O , 0.25 mole de CO_2 et 0.25 mole de H_2 . Interpréter le signe du résultat obtenu.

Exercice 15 - Affinité

On considère l'équilibre en phase gazeuse de synthèse du méthanol à 298 K sous la pression de 1 bar (et maintenue constante au cours de la réaction) :



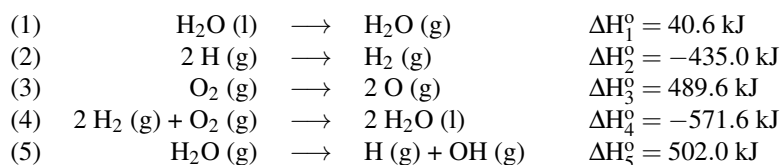
On réalise un mélange de 2 moles de CO , 1 mole de H_2 et 1 mole de CH_3OH . On désigne par ξ l'avancement de la réaction (nombre de moles de méthanol formées).

1. Calculer l'affinité A du système et indiquer le sens dans lequel il évolue.
2. Lorsque l'affinité vaut 0, le système n'évolue plus. Quel est alors la composition du système.

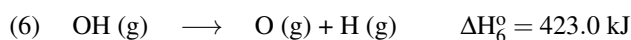
Données : $\Delta G_{\text{f,CO(g)}}^\circ = -137.3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{f,MeOH(g)}}^\circ = -161.9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_{\text{f,H}_2(\text{g})}^\circ = 0$

Exercice 16 - Equilibres

La variation d'enthalpie des réactions suivantes est donnée pour $T=298 \text{ K}$:



1. Déterminer l'énergie de liaison entre O et H dans l'eau. L'enthalpie standard ΔH_6° de la réaction (6) :



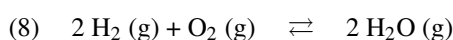
Commenter succinctement le résultat.

2. L'enthalpie standard de formation ΔH_7° de l'eau gaz à 298K est égale à -241.8 kJ/mol . Ecrire la réaction de formation de l'eau gaz associée à ΔH_7° en explicitant le choix des états des réactifs et produits. Calculer, pour cette réaction et à 298K, l'entropie et l'enthalpie libre standard. Calculer ΔH_8° , ΔS_8° et ΔG_8° de cette réaction à 1000 K. Pour ΔG_8° , donner 2 méthodes de calcul différentes.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$c_p^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2 (\text{g})$	130.6	28.8
$\text{O}_2 (\text{g})$	205.0	29.4
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	188.7	33.6

3. Soit l'équilibre en phase gazeuse :



Ecrire la relation existant entre affinité A et affinité standard A° . Donner la relation entre A° et K° . Pour cette réaction, la dépendance en température de A° peut être approchée expérimentalement par :

$$A^\circ = 495000 - 7.80 \times T \times \ln(T) - 33.0 \times T - 0.010 \times T^2$$

avec T en Kelvin et A en J/mol . A 1500K, sous la pression totale $P=1.00$ bar, on mélange des quantités n_1 de dihydrogène, n_2 de dioxygène et n_3 d'eau. Calculer l'affinité de ce mélange dans le cas suivant (on suppose les gaz parfaits) : $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$ moles et $T=1500$ K. En déduire le sens d'évolution du mélange.

4. Donner la relation entre K° et K_p pour la réaction (8) (en exprimant les pressions en bar). Calculer K_p à cette température et donner sa dimension. L'équilibre est-il en faveur des produits ou des réactifs ? Quelle est la température pour laquelle ce phénomène s'inverse ?

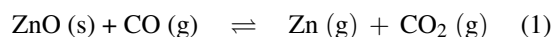
5. On suppose l'équilibre réalisé dans une enceinte rigide (volume constant). D'après la loi de Le Châtelier, comment évolue cet équilibre si on ajoute :

a. H_2O (g) à température constante ?

b- N_2 (g) à température constante ? Justifiez cette dernière réponse en écrivant la variation d'affinité induite par l'ajout de n_{N_2} mole de N_2 .

Exercice 17 - Equilibres

Soit la réaction de préparation du zinc par réduction de ZnO par CO, à température supérieure à 1000 °C :



Remarque : La température d'ébullition de Zn étant 930 °C, le zinc ici est gazeux.

1. On mélange ZnO et CO en quantités suffisantes pour qu'il en reste lorsque l'équilibre sera atteint, puis on porte le mélange à une température supérieure à 1000 °C. L'équilibre se réalise et on mesure la pression totale P ainsi que la pression partielle de CO_2 , noté x . Exprimer les pressions partielles de Zn et CO en fonction de x et P .

2. On effectue une première expérience à 1427 °C et sous une pression totale P de 1 atm. A l'équilibre on mesure $x = 0.451$ atm.

a. Calculer la valeur des pressions partielles de CO, CO_2 et Zn à l'équilibre. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_{p1} à 1427 °C. Quelle est son unité ?

b. Sachant que le volume du réacteur est de 100 litres, quelle est la quantité (en moles) de zinc gazeux à l'équilibre.

c. En appelant n le nombre de moles de CO initialement mélangé à ZnO et a le nombre de moles de CO_2 à l'équilibre, donner sous forme de tableau les nombres de moles de CO, CO_2 et Zn gazeux dans l'état initial et dans l'état d'équilibre. Calculer la valeur de n dans l'expérience précédente.

d. On comprime le système en diminuant le volume du réacteur. Indiquer qualitativement comment varie la quantité de zinc gazeux.

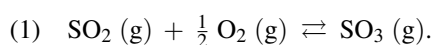
e. Vérifier ce résultat en calculant le nombre de moles de zinc gazeux à l'équilibre quand le volume est ramené à 50 litres.

3. On opère maintenant à 1200 °C et toujours sous une pression totale P de 1 atm. On mesure $x = 0.204$ atm. Calculer la constante K_{p2} de l'équilibre (1) à cette température.

4. On veut exploiter les déterminations précédentes pour évaluer les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de préparation du zinc dans la région 1200 – 1500 °C. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction dans la région 1200-1500 °C (on admettra que l'enthalpie de la réaction est indépendante de la température, dans la région 1200-1500 °C), ainsi que l'enthalpie libre standard et l'entropie standard de la réaction à 1200 °C.

Exercice 18 - Equilibres

H_2SO_4 est obtenu industriellement par dissolution dans l'eau de SO_3 gazeux. SO_3 est lui même obtenu par oxydation catalytique de SO_2 en phase gazeuse selon :



1. On veut savoir quels sont les degrés de liberté dont on dispose pour réaliser un état donné du système en équilibre $SO_2/O_2/SO_3$.

1.1 On se place dans le cas général. Quelle est la variance de l'équilibre (1) ?

1.2 On travaille à pression totale et température fixées. Parmi les trois pressions partielles P_{SO_2} , P_{O_2} , P_{SO_3} , combien peut-on en fixer arbitrairement tout en conservant le système à l'équilibre ?

1.3 On réalise maintenant un système particulier en introduisant seulement SO_3 pur dans l'enceinte réactionnelle et on fixe comme précédemment la température et la pression totale. Montrer que cette façon d'opérer introduit une relation supplémentaire entre les pressions partielles, ce qui réduit le nombre de constituants indépendants. Quelle est la nouvelle valeur de la variance ?

2. Calculer l'enthalpie standard ΔH_{298}^0 et l'enthalpie libre standard ΔG_{298}^0 de réaction à 298K.

3. On note τ le taux de SO_3 formé à l'équilibre : $\tau = \text{SO}_3 / (\text{SO}_2 + \text{SO}_3)$. On veut savoir qualitativement dans quel sens faire varier les paramètres d'équilibre pour augmenter τ .

3.1 Quel est l'effet d'une augmentation de température sur τ ?

3.2 Quel est l'effet sur τ d'une augmentation de pression totale par compression du système ?

3.3 L'oxygène est un composé coûteux. Aussi, on envisage d'utiliser directement l'air comme réactif. A T et P fixés, quel est l'effet sur τ du remplacement de l'oxygène pur par de l'air (20 % de O_2 et 80 % d'azote N_2) ?

4. La réaction étant très lente à la température ambiante standard T^0 , il faut dans la réalité opérer à une température plus élevée T.

4.1 On veut calculer l'état d'équilibre à la nouvelle température T.

a. Etablir l'expression de ΔH_T en fonction de ΔH_{T^0} , T, T^0 et des capacités calorifiques molaires à pression constante de SO_2 , SO_3 et O_2 .

b. Etablir l'expression de ΔS_T en fonction de ΔS_{T^0} , T, T^0 et des capacités calorifiques molaires à pression constante de SO_2 , SO_3 et O_2 .

c. En déduire l'expression de ΔG_T^0 en fonction de $\Delta H_{T^0}^0$, $\Delta S_{T^0}^0$, T, T^0 et des capacités calorifiques molaires à pression constante de SO_2 , SO_3 et O_2 .

d. En remplaçant les coefficients de cette expression par leurs valeurs numériques, donner l'expression de ΔG_T^0 en fonction de T.

e. Dans quel sens varie ΔG_T^0 quand la température augmente ? Est-ce cohérent avec 3.1 ?

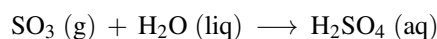
4.2 Application :

a. Donner la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 500 °C.

b. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p à 500 °C (pressions en atmosphères). Quelle est l'unité de K_p ?

c. On opère avec un mélange équimoléculaire de $\text{O}_{2,\text{gaz}}$ et de $\text{SO}_{2,\text{gaz}}$ à 500 °C. La pression totale est 1 atmosphère. Etablir l'expression reliant τ à la constante K_p . Quelle est sa valeur numérique ? Pour résoudre l'équation obtenue on pourra raisonner par approximations, par exemple en supposant τ voisin de 1 et en effectuant les approximations convenables.

5. On dissout $\text{SO}_{3,\text{gaz}}$ dans l'eau liquide pour obtenir une solution d'acide sulfurique de molalité égale à 1 selon :



On part de 1 kg d'eau à 20 °C. On opère dans des conditions où l'échange de chaleur avec l'extérieur peut être négligé.

5.1 Quelle est la quantité de chaleur mise en jeu ?

5.2 Quelle est la température atteinte par la solution (pour ce calcul on admettra que seule l'eau est échauffée).

5.3 Que se serait-il passé si on avait dissout 2 moles de SO_3 par kg d'eau ?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K

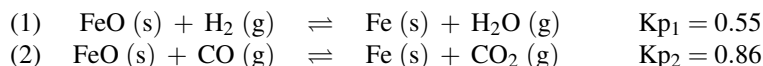
	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.61	248.29	47.65
$\text{SO}_3(\text{g})$	-394.80	255.98	50.70
$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	-285.58	69.89	75.24
$\text{O}_2(\text{g})$		204.82	34.56
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-906.64	17.14	

Pour H_2SO_4 , les valeurs correspondent à une solution de molalité 1 (mole/kg d'eau).

On considérera dans ce problème les C_p indépendants de T.

Exercice 19 - Equilibres

A la température de 700 °C l'oxyde ferreux FeO peut être réduit en fer, soit par le dihydrogène H_2 , soit par le monoxyde de carbone CO , selon les deux réactions équilibrées suivantes :



1. A cette température, lequel de CO ou de H₂ a le plus grand pouvoir réducteur vis à vis de FeO ?
2. Quelle masse d'un mélange équimolaire en CO et H₂ faut-il injecter à cette température sur FeO en excès pour obtenir 1 kg de fer ? (M_{Fe} = 56 g/mol)
3. Quelle est, à cette température, la constante de l'équilibre (3) qu'il existe entre CO, CO₂, H₂ et H₂O ?
4. Les enthalpies de combustion de CO et de H₂ (supposées indépendantes de la température) sont :

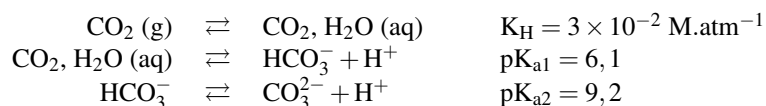
$$\Delta H_{c, H_2}^{\circ} = -247.9 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_{c, CO}^{\circ} = -282.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calculer la variation d'enthalpie ΔH° accompagnant la réaction (3). En déduire l'influence de la température sur cet équilibre.

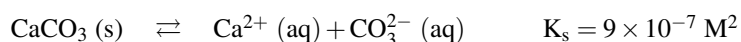
5. Quelle valeur de température peut-on calculer pour que CO et H₂ aient un pouvoir réducteur identique vis à vis de FeO ?

Exercice 20 - Equilibres

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre. Sa présence dans l'atmosphère est donc un paramètre important de l'évolution du climat. Sa valeur moyenne actuelle est de 380 ppm, soit 38 Pa au niveau de la mer. L'un des principaux puits du CO₂ est sa dissolution dans les océans qui conduit à la formation d'acide carbonique (CO₂, H₂O) qui se dissocie ensuite partiellement en bicarbonate (HCO₃⁻) et en carbonate (CO₃²⁻).



Comme beaucoup d'ions, les carbonates sont maintenus à saturation dans l'eau des océans grâce au lessivage des roches qui induit la présence de carbonates de calcium en très grandes quantités (et qui permet la formation de coquillages). D'autre part, la concentration de Ca²⁺ est maintenue constante dans l'eau de mer par différents équilibres, à la valeur de 0.01 M. On considèrera donc l'équilibre suivant :



1. Tracer le domaine de prédominance en fonction du pH des formes du carbone dans l'eau de mer.
2. Calculer le pH de l'eau de mer en équilibre avec le CO₂ atmosphérique.
3. Ecrire la relation entre la fraction f du nombre de moles de CO₂ atmosphérique par rapport au nombre total de moles de CO₂ (atmosphère + océans), et le pH. En déduire la proportion de CO₂ qui se trouve stockée dans les océans.
4. Tracer la dépendance de ce facteur en fonction du pH.

Données : Volume des océans : $1.4 \times 10^{18} \text{ m}^3$
Contenu en moles de gaz de l'atmosphère : 1.8×10^{20}

Exercice 21 - Equilibres

On considère les équilibres de réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone entre 300 et 800 °C.



Dans une enceinte vidée d'air contenant de l'oxyde magnétique Fe₃O₄, on fait rentrer progressivement du CO. On a pu ainsi déterminer, par chromatographie en phase gazeuse, les rapports r_1 , r_2 , r_3 pour les trois équilibres, où $r = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

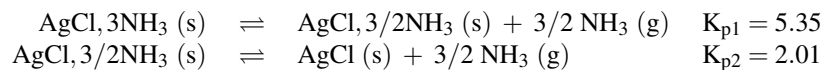
T (°C)	300	450	590	700	800
r_1	1.0000	0.8713	0.8000		
r_2			0.8000	1.4350	2.2000
r_3			0.8000	0.6238	0.5200

1. Dans ces conditions, calculer la variance de l'équilibre (1) dans le domaine de température 300 - 590 °C.
2. Représenter graphiquement le rapport r en fonction de la température et situer les différentes espèces dans les domaines délimités par les courbes représentant les trois équilibres. Donner la valeur des enthalpies des trois réactions ainsi que leur signe, en supposant qu'elles sont constantes dans le domaine de température ou l'on travaille.
3. Dans l'enceinte à 750 °C, on a disposé 16 g d'oxyde ferrique Fe_2O_3 . A cause de la très forte valeur de sa constante d'équilibre, la réduction de cet oxyde en Fe_3O_4 par le monoxyde de carbone peut être considérée comme totale. On introduit dans l'enceinte du CO jusqu'à la disparition de tout oxyde de fer.
 - 3.a Décrire les étapes successives de l'expérience en indiquant l'état initial et final de chaque étape. L'état final du système sera clairement repéré sur le graphique précédent.
 - 3.b Dédurre de cette étude le nombre exact de mole nécessaire à la réduction de tout l'oxyde de fer.

Données : masses atomiques : Fe=56, O=16, N=14, C=12

Exercice 22 - Equilibres

Le chlorure d'argent AgCl et l'ammoniac NH_3 sont susceptibles de donner deux ammoniacates solides de formules $\text{AgCl}, 3/2\text{NH}_3$ et $\text{AgCl}, 3\text{NH}_3$. Ces deux composés donnent lieu aux équilibres de dissociation suivants :



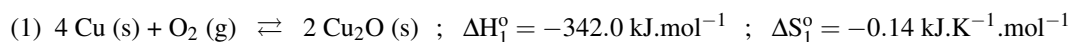
Les K_p sont donnés à 25 °C et en utilisant l'atmosphère comme unité de pression. Dans un cylindre maintenu à une température de 25 °C, fermé par un piston et de capacité initiale $V_0=10$ litres, on introduit 0.1 mole de chlorure d'argent solide et 0.4 mole d'ammoniac, puis on attend que l'équilibre soit atteint.

1. Quelle est la pression P_1 dans le cylindre ? Quelles sont les espèces présentes ?
2. On comprime le système en enfonçant progressivement le piston et on trace la courbe de la pression en fonction du volume.
 - a. Montrer que la courbe présente des paliers.
 - b. Calculer les coordonnées des points de rupture de pente.
 - c. Tracer la courbe $P = f(1/V)$ et donner l'équation de chacun de ses segments.
3. Calculer l'enthalpie libre de formation de $\text{AgCl}, 3/2\text{NH}_3$.

Données : $\Delta G_{f, \text{NH}_3(\text{g})}^\circ = -16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_{f, \text{AgCl}(\text{s})}^\circ = -109.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 23 - Diagrammes d'Ellingham

On étudie le diagramme d'Ellingham du cuivre selon l'équation :

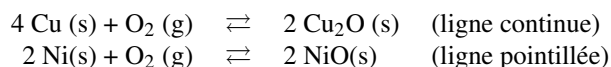


1. Tracer le graphique d'Ellingham du cuivre pour $300 < T < 1508 \text{ K}$.
2. Quelle est la pression limite de corrosion du cuivre à 650K ?

Données : $T_{\text{fus}, \text{Cu}} = 1358 \text{ K}$; $T_{\text{fus}, \text{Cu}_2\text{O}} = 1508 \text{ K}$; $\Delta H_{\text{fus}, \text{Cu}} = 13.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 24 - Diagrammes d'Ellingham

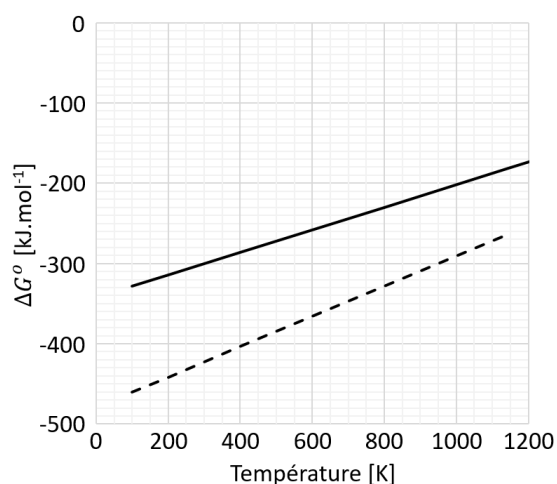
On a tracé les diagrammes d'Ellingham du Cuivre et du Nickel selon les équations réactionnelles suivantes :



1. On travaille avec une pression expérimentale de 10^{-12} bar d'oxygène. Peut-on oxyder le cuivre à $T = 1000\text{K}$ dans ces conditions et pourquoi ? Même question pour le Nickel.

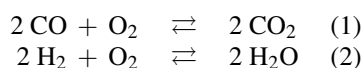
2. Dans ces conditions quelle serait la température limite (et les zones) de corrosion du Nickel ?

3. Que se passe-t-il si on met en présence, en proportions stœchiométriques, les espèces Ni, NiO, Cu et Cu_2O solides à 800K ? Expliquez pourquoi.



Exercice 25 - Diagrammes d'Ellingham

Soient les équilibres homogènes en phase gazeuse :



et les valeurs respectives d'enthalpies libres standard ΔG° à deux températures :

T (K)	298	1773
ΔG_1° (kJ)	-510	-251
ΔG_2° (kJ)	-459	-293

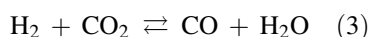
Pour ces deux réactions, les valeurs respectives de ΔH° et ΔS° seront considérées comme indépendantes de la température.

1. Représenter sous forme graphique les variations de ΔG_1° et ΔG_2° en fonction de la température.

2. Calculer les valeurs respectives de ΔH° et ΔS° pour ces deux réactions.

3. Comparer les pouvoirs réducteurs de H_2 et CO en fonction de la température.

4. On considère l'équilibre homogène en phase gazeuse :



a. A partir de ΔG_1° et ΔG_2° , exprimer la loi de variation de ΔG_3° en fonction de la température.

b. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression totale sur l'équilibre ?

5. On réalise l'équilibre (3) à une température telle que, à partir d'un mélange équimolaire en H_2 et CO_2 , le taux de transformation du CO_2 est égal à 20 %.

a. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_3 dans ces conditions.

b. Calculer la valeur de T à laquelle l'équilibre est réalisé.

c. Quelle proportion initiale r (en moles) de H_2 vis à vis de CO_2 , faudrait-il introduire dès l'état initial, pour qu'à cette température, le taux de conversion de CO_2 atteigne la valeur de 99 %.

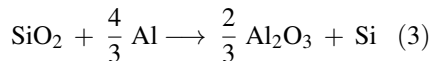
Exercice 26 - Diagrammes d'Ellingham

1. A l'aide des données numériques suivantes, tracer le diagramme d'Ellingham relatif aux couples $(\frac{1}{2} \text{ Si}, \frac{1}{2} \text{ SiO}_2)$ et $(\frac{2}{3} \text{ Al}, \frac{1}{3} \text{ Al}_2\text{O}_3)$ pour $0 < T < 1500\text{K}$.

	Al (s)	Al ₂ O ₃ (s)	O ₂ (g)	Si (s)	SiO ₂ (s)
ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	0	-1673.2	0	0	-877.4
S_f (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	28.3	50.9	204.8	18.7	41.8

Température et enthalpie molaire de fusion de Al : $T_f = 930$ K, $L_f = 10.9$ kJ.mol⁻¹

2. En déduire la valeur numérique de ΔG_3^0 pour la réaction suivante à 1000 K :



Montrer ainsi qu'il est déconseillé de faire fondre de l'aluminium dans un creuset de silice.

3. Quelle est la valeur numérique de la pression de O₂ minimale pour que l'aluminium commence à s'oxyder à 1500 K ? Même question dans le cas d'un alliage Fe-Al contenant 1 % atomique en aluminium soit une activité égale à 10⁻² dans l'alliage.

Exercice 27 - Etude d'une pile

Soit la pile : Sn/Sn²⁺ // Pb²⁺/Pb.

1. Ecrire l'équation associée de cette pile.
2. Calculer la constante d'équilibre K correspondante.
3. Pour les cas a et b ci-dessous, dans quel sens évolue la réaction ? Quelle est la polarité de la pile ? Quelle est la réaction qui évolue spontanément ?

	cas a	cas b
[Sn ²⁺] mol.L ⁻¹	0,01	0,1
[Pb ²⁺] mol.L ⁻¹	0,1	0,01

Données : $E_1^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14$ V/ENH ; $E_2^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13$ V/ENH

Exercice 28 - Etude d'un équilibre rédox dépendant du pH

On veut faire réagir l'ion nitrate NO₃⁻ (C = 0,1 mol.L⁻¹) sur de l'argent métallique Ag trempant dans une solution aqueuse contenant Ag⁺ (C' = 0,1 mol.L⁻¹).

1. Ecrire l'équation de l'équilibre rédox entre NO₃⁻ et Ag.
2. Dans quelle zone de pH cette réaction est-elle possible ?

Données : $E_1^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96$ V/ENH ; $E_2^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80$ V/ENH

Exercice 29 - pH et oxydo-réduction

1. Ecrire la demi-équation rédox pour le couple HO₂⁻/OH⁻ en milieu basique. On donne $E_1^0 = 0.88$ V. On connaît le potentiel de référence du couple H₂O₂/H₂O qui est $E_2^0 = 1.77$ V en milieu acide. En déduire la valeur du pKa de l'acide H₂O₂.
2. On construit une pile avec deux électrodes (A et B) d'un même métal inoxydable (Au ou Pt) qui trempent dans une solution de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ maintenu à pH donné. Le pH de la solution dans laquelle trempe A est maintenu à 4 par un mélange tampon. Tracer le potentiel $V_B - V_A$ de la pile ainsi formée en fonction du pH de la solution B.

Exercice 30 - Diagrammes potentiel-pH

Construire le diagramme potentiel-pH du chlore pour une concentration totale en chlore de 10⁻¹ M. Ajouter les zones de prédominance de l'eau (E = 0.06 pH pour la réduction de l'eau en H₂ et E = 1.23 - 0.06 pH pour son oxydation en O₂). Commenter.

Données : $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.36$ V/ENH ; $E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^0 = 1.63$ V/ENH ; $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7.5$