

# O 6

## Thermochimie

### 6.1

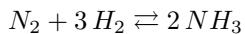
### Énoncés

► Exercice 6.1 : Questions de cours

1. Énoncer la loi de Van't Hoff.
2. Donner le lien entre  $\Delta_r G^\circ$  et  $K^\circ$  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 :  $\mathcal{A}^\circ(T) = 92,3 - 0,198T$  (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  $S_{\text{liq}}$ .  
On donne, sous  $p = 1,00\text{ atm}$  :

- (1)  $S_{(\alpha)} \rightleftharpoons S_{(\beta)}$      $T_1 = 96,5^\circ C$     à l'équilibre  $\Delta_r H_1^\circ = L_1^\circ = 2,45\text{ kJ.mol}^{-1}$
- (2)  $S_{(\beta)} \rightleftharpoons S_{\text{liq}}$      $T_2 = 119^\circ C$     à l'équilibre  $\Delta_r H_2^\circ = L_2^\circ = 10,0\text{ kJ.mol}^{-1}$

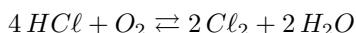
1. En négligeant les variations de l'enthalpie et de l'entropie avec la température, déterminer  $T_3$ , la température théorique de l'équilibre :

$$(3) \quad S_{(\alpha)} \rightleftharpoons S_{\text{liq}} \quad \text{sous } p = 1,00 \text{ atm}$$

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 cuivreux 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  $K^\circ$  la constante de cet équilibre. Tous les constituants sont gazeux.

1. Donner la relation entre  $x$ ,  $p_{O_2}$  et  $K^\circ$  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  $K^\circ$ .
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 enthalpie libres standard de formation à 298 K :

	$Br_{(aq)}^-$	$Br_{3(aq)}^-$	$Br_{2(aq)}$	$Br_{2(\ell)}$	$Br_{2(g)}$
$\Delta_f G^\circ (J.mol^{-1})$	-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<sup>-1</sup>. 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

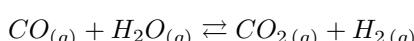
On donne à  $T = 1000$  K fixée :



Dans un volume  $V = 10,0 L$  initialement vide, on place 5,00.10<sup>-1</sup> mol de dihydrogène et 5,00.10<sup>-1</sup> 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  $K^\circ$  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  $K^\circ$  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 % (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  $T = 780\text{ }^\circ\text{C}$  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  $T_2 = 162\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Exercice 8 :**

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