

T.D. χ_3 : Grandeurs (standard) de réaction et équilibre chimique

Exercice 1 Calcul d'une enthalpie libre standard

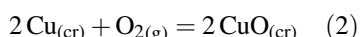
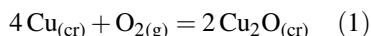
Soit la réaction d'équation-bilan $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ dont l'enthalpie standard de réaction à 298 K est donnée égale à $-241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K. Déterminer celle à 1000 K en utilisant l'approximation d'ELLINGHAM, puis en utilisant les lois de KIRCHHOFF (on supposera les capacités thermiques constantes).

On donne à 25°C et en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:

	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
S_m^0	205,0	130,6	188,7
$C_{p,m}^0$	31,2	28,8	33,6

Exercice 2 De l'enthalpie libre à l'enthalpie et à l'entropie

À diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard $\Delta_r G^0$ relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) :



T (K)	300	800
$\Delta_r G_1^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-300	-230
$\Delta_r G_2^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-260	-170

On suppose les $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendants de la température.

- Déterminer $\Delta_r H_i^0$ et $\Delta_r S_i^0$ pour ces deux réactions ; en déduire les expressions de $\Delta_r G_i^0(T)$.
- On considère la réaction (3) de médiamutation de CuO et Cu en Cu_2O . Déterminer $\Delta_r G_3^0(T)$ pour cette réaction.
- Soit la réaction (4) $2 \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{cr})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 4 \text{CuO}_{(\text{cr})}$. Déterminer $\Delta_r G_4^0(T)$ pour cette réaction.

Exercice 3 Changement d'état du thiophène

- Justifier le fait que dans le tableau de données se trouvent des valeurs nulles.
- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de réaction pour la vaporisation d'une mole de thiophène $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ à 298 K.
- Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux.
- Calculer l'entropie molaire standard du thiophène gaz à 298 K.
- L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(\text{g})} + 4 \text{H}_{2(\text{g})} = \text{C}_4\text{H}_{10(\text{g})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. Déterminer pour cette réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ à 298 K.
- En déduire (toujours à 298 K), la valeur de $S_m^0(\text{H}_2\text{S})$.

On donne à 298 K les enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1}), les entropies molaires standard ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et les enthalpies libres standard de formation (kJ.mol^{-1}) :

	$\Delta_f H^0$	S_m^0	$\Delta_f G^0$
thiophène gaz	117	—	123
thiophène liquide	80	180	120
butane gaz	-127	310	-14
dihydrogène gaz	0	130	0
sulfure d'hydrogène gaz	-21	—	-32

Exercice 4 Isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène

On considère, à 298 K et sous une pression totale de 1,0 bar, l'isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène.

- Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction.
- On considère initialement un système constitué d'une mole de (E)-but-2-ène. Pour un avancement ξ de la réaction, exprimer les pressions partielles du (E)-but-2-ène et du (Z)-but-2-ène et donner l'expression de l'enthalpie libre du système G en fonction des potentiels chimiques standard $\mu^0(\text{Z})$ et $\mu^0(\text{E})$ des constituants et de l'avancement ξ .
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^0$ et de ξ . Déterminer la valeur de ξ telle que $\Delta_r G = 0$.
- Représenter l'allure de la fonction $Y = G - \mu^0(\text{E})$ en fonction de ξ . Préciser les valeurs de la fonction Y et de $\Delta_r G$ pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$.

On donne à 25°C les enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1}) et les entropies molaires standard absolues ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

	$\Delta_f H^0$	S_m^0
(E)-but-2-ène	-10,05	296,2
(Z)-but-2-ène	-5,69	300,5

Exercice 5 Densité d'un mélange gazeux d'oxydes d'azote

Soit l'équilibre de dimérisation du dioxyde d'azote d'équation-bilan $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$. Réalisé à 25°C, cet équilibre est étudié sous une pression de 1,0 bar, à partir de N_2O_4 pur. À l'équilibre, la densité par rapport à l'air du mélange est $d = 2,47$.

- Justifier l'existence de cet équilibre de dimérisation en écrivant les formules de LEWIS des oxydes d'azote.
- Calculer le coefficient de dissociation α de N_2O_4 .
- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , de la pression totale p et de la pression de référence p^0 ; la calculer à 25°C.

Exercice 6 Synthèse de l'ammoniac

Une enceinte, maintenue à la température constante de 400 K, est divisée en deux compartiments de volumes égaux, $V = 1,0 \text{ L}$, contenant l'un du diazote sous une pression de 1,0 bar, l'autre du dihydrogène sous une pression de 3,0 bar. Soit l'équilibre d'équation-bilan $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$.

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction, supposées indépendantes de la température ; en déduire l'enthalpie libre standard de cette réaction et la constante d'équilibre à 400 K.
2. Lors de la réunion des deux compartiments, l'équilibre s'établit. Déterminer dans ce cas :
 - a. le degré d'avancement de la réaction ;
 - b. l'avancement de la réaction ;
 - c. les pressions partielles des différents constituants.
3. Calculer la variation d'enthalpie libre associée à la transformation qui se produit lors de la réunion des deux compartiments.

On donne, à 298 K, l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(\text{NH}_{3(\text{g})}) = -46,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ainsi que les entropies standard $S^0(\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $S^0(\text{N}_{2(\text{g})}) = 191,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $S^0(\text{NH}_{3(\text{g})}) = 192,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 7 Dissociation du bromure de cuivre (II)

Soit l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) selon l'équation-bilan $2 \text{CuBr}_{2(\text{cr})} = 2 \text{CuBr}_{(\text{cr})} + \text{Br}_{2(\text{g})}$.

À $T_1 = 450 \text{ K}$, $p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ et à $T_2 = 550 \text{ K}$, $p_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$.

1. Vérifier que la réaction étudiée est une réaction d'oxydoréduction.
2. Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de cette réaction à T_1 et à T_2 .
3. En déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction, supposées constantes sur l'intervalle $[450 \text{ K}, 550 \text{ K}]$.
4. Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10,0 \text{ L}$ et maintenu à 500 K, on introduit 0,50 mol de bromure de cuivre (II).
 - a. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - b. Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?
5. Le récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$, toujours à 500 K, contient à présent 0,500 mol de bromure de cuivre (I) et 0,100 mol de dibrome. Le système évolue-t-il ?

Exercice 8 Équilibre de DEACON

L'équilibre de DEACON correspond à l'équation-bilan $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{HCl}_{(\text{g})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{g})}$ et son enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -114 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cet équilibre est utilisé aujourd'hui pour produire du dichlore, le chlorure d'hydrogène étant un sous-produit de nombreuses synthèses organiques.

1. Déterminer l'enthalpie standard de formation de HCl.
2. Déterminer la quantité de chaleur mise en jeu, à 298 K, lors de l'obtention de 1,0 kg de dichlore.
3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 700 K ; en déduire qu'elle peut être considérée comme sensiblement constante sur l'intervalle $[298 \text{ K}, 700 \text{ K}]$.
4. On admet que l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction sont constantes sur l'intervalle de température $[298 \text{ K}, 700 \text{ K}]$.
 - a. Calculer $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K.
 - b. Montrer que la constante de cet équilibre dépend de T selon la relation $\ln K^0(T) = a/T + b$, a et b étant des constantes que l'on calculera.
5. On réalise l'équilibre à partir de 2,2 mol de dioxygène et 2,5 mol de chlorure d'hydrogène introduites dans un réacteur porté à la température T_1 et maintenu sous une pression de 1 bar. À l'équilibre, le réacteur contient deux fois plus de dioxygène que de chlorure d'hydrogène.
 - a. Calculer la quantité de dichlore obtenue.
 - b. En déduire la valeur de K^0 , puis celle de T_1 .
6. On se place maintenant sous une pression variable et à une température T_2 telle que la constante d'équilibre K^0 soit égale à 10,0. À l'instant initial, le réacteur contient un mélange de chlorure d'hydrogène et de dioxygène. On veut obtenir un taux de transformation τ de HCl égal à 80 %.
 - a. Quelle relation doit lier, à l'équilibre, les pressions partielles de dichlore et de chlorure d'hydrogène ?
 - b. Montrer que les choix retenus pour K^0 et τ imposent la valeur de la pression partielle en dioxygène ; la déterminer.

On donne à 298 K :

	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-	-242
$\Delta_f G^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-95	-229
$C_p^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	29	34	29	34

Exercice 9 Dimérisation du chlorure de fer (III)

Le chlorure de fer (III) se dimérise en phase gaz. Sous une pression $p = 1,00 \text{ bar}$, la fraction dimérisée est 0,570 à 720 K et 0,433 à 790 K. Évaluer l'enthalpie standard de la réaction de dimérisation $2 \text{FeCl}_{3(\text{g})} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$. Quelle est la température d'inversion de cet équilibre ? Commenter.

Exercice 10 Combustion du monoxyde de carbone

On considère la combustion adiabatique d'une mole de monoxyde de carbone avec une quantité juste suffisante d'air (de composition molaire : 20 % de dioxygène et 80 % de diazote) selon l'équation-bilan $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$.

1. Calculer la température maximale T_f (température de flamme) susceptible d'être atteinte par le système, en considérant que la réaction est totale et rapide sous $p = 1,0$ bar.
2. En réalité, la réaction n'est pas totale. En première approximation, on admet que la constante d'équilibre de la réaction de combustion vaut $K^0(T) = \exp(a + b/T) = \exp(-10,4 + 34040/T)$. On se propose de déterminer une valeur la plus vraisemblable de la température de flamme atteinte. La réaction a lieu sous une pression totale constante $p = 1,0$ bar avec la quantité suffisante d'air. On note α le taux de transformation de CO en CO_2 .
 - a. Justifier l'expression de $K^0(T)$.
 - b. Exprimer la constante d'équilibre K^0 en fonction des pressions partielles, puis de α et de p .
 - c. À l'aide de l'expression de $K^0(T)$, donner T_f en fonction de α (on notera f_1 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
 - d. En effectuant un bilan thermique, donner une autre expression de T_f en fonction de α (on notera f_2 cette fonction) et calculer sa valeur pour $\alpha = 0,80$.
 - e. La valeur exacte de T_f étant celle pour laquelle les fonctions f_1 et f_2 sont égales, la déterminer.

On donne à 298 K :

	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-110,5	-393,5
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,4	29,1	29,1	37,1

Quelques indications ou solutions...

Exercice 1

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = -229 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r G^0(1000 \text{ K}) = -192 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Exercice 2

1. $\Delta_r H_1^0 = -342 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S_1^0 = -140 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_2^0 = -314 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S_2^0 = -180 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
2. $\Delta_r G_3^0 = -14 - 0,020T$ (en kJ.mol⁻¹ avec T en K).
3. $\Delta_r G_4^0 = -286 + 0,220T$ (en kJ.mol⁻¹ avec T en K).

Exercice 3

1. Cf cours...
2. $\Delta_r H^0 = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^0 = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
3. 0,3 bar.
4. $294 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
5. $\Delta_r H^0 = -265 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r G^0 = -169 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -322 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4

Pas d'indication...

Exercice 5

1. Radical, radical, radical...
2. $\alpha \simeq 0,284$
3. $K^0 = 2,85$.

Exercice 6

1. $K^0 = 45,6$.
2. $\alpha = 0,715$, $\xi = 2,15.10^{-2} \text{ mol}$, $p(\text{N}_2) = 0,143 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 0,428 \text{ bar}$ et $p(\text{NH}_3) = 0,715 \text{ bar}$.
3. $\Delta G = -778 \text{ J}$.

Exercice 7

Pas d'indication...

Exercice 8

Pas d'indication...

Exercice 9

$$\Delta_r H^0 = -49,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } T_{\text{inversion}} = 728 \text{ K}.$$

Exercice 10

En 1, $T_f = 3267 \text{ K}$; en 2.c, $T_f = 2520 \text{ K}$; en 2.d, $T_f = 2640 \text{ K}$; en 2.e, $T_f = 2530 \text{ K}$.