

La difficulté et l'originalité de l'exercice sont notées de 1 à 3. Les exercices d'originalité 1 sont des classiques qu'il faut bien comprendre et savoir refaire sans hésitations. Les exercices d'originalité 3 sont des exercices plus éloignés du cours, dans lesquels il est nécessaire de s'adapter à la nouveauté (ou de faire face à des difficultés calculatoires).

Programme d'interrogation orale

- Rappeler la définition de l'enthalpie libre, et l'identité thermodynamique associée.
- Savoir démontrer que l'enthalpie libre d'une transformation isotherme et isobare vérifie $dG \leq 0$.
- Démontrer que $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r(\xi))$, et en déduire la loi de Guldberg & Waage ;
- Démontrer la relation de Van't Hoff à partir de l'expression de K° . En déduire le lien entre $\Delta_r H^\circ$ et la thermicité de réaction.
- Savoir calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ sur un exemple simple ; Savoir estimer le signe de $\Delta_r H^\circ$ sans calcul.

I - CALCULS D'ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION

Exercice 1 – Calcul d'enthalpies libres standard de réaction, exemples simples

Difficile 1 – Original 1

On donne un ensemble de grandeurs thermodynamiques, ainsi que les équations de réaction suivantes :

- $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$

1. Calculer les valeurs des divers $\Delta_r G_i^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$ et à $T = 500 \text{ K}$.
2. En déduire les valeurs des constantes d'équilibre K_i° à $T = 298 \text{ K}$ et à $T = 500 \text{ K}$. Commenter les résultats obtenus.

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110,4		-201,2	-393,5	-242	-297		-396
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	197,7	130,7	237,6	213,8	188,8	248,2	205,1	256,8

Exercice 2 – Préviation et calcul d'entropies libres standard de réaction

Difficile 1 – Original 1

On donne un ensemble de grandeurs thermodynamiques, ainsi que les équations de réaction suivantes :

- $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$

1. Prévoir sans calcul le signe de l'entropie de réaction des exemples ci-dessus.
2. Calculer les valeurs des divers $\Delta_r S_i^\circ$ et commenter le résultat obtenu.

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	197,7	130,7	237,6	213,8	188,8	248,8	205,1	256,8

Exercice 3 – Variation de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

Difficile 2 – Original 3

On donne les grandeurs thermodynamiques et l'équation de réaction suivante : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Le milieu réactionnel est placé sous une atmosphère contrôlée à $P = P^\circ$ et $T = 298 \text{ K}$.

1. Calculer la valeur de $\Delta_r G(\xi = 0)$ (quand il n'y a que des réactifs). En déduire le sens d'évolution spontané de la réaction
2. Exprimer le quotient réactionnel Q_r de cette réaction pour un milieu contenant initialement n_0 mole de chaque espèce.
3. En déduire l'expression de l'enthalpie libre de réaction.
4. Déterminer l'expression de l'avancement à l'équilibre (en fonction de n_0 et K°).

Données : $\Delta_r G^\circ \simeq 28,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K .

II - ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Exercice 4 – Différentes manières de déplacer un équilibre chimique	Difficile 1 – Original 1
On donne la réaction de combustion du dihydrogène, $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ dont l'enthalpie de réaction est $\Delta_r H^\circ \simeq -41,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comment évolue l'équilibre thermodynamique de la réaction si :	
<ol style="list-style-type: none"> On ajoute du $\text{CO}_2(\text{g})$ à pression constante ? On retire du $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à pression constante ? On retire du $\text{H}_2(\text{g})$ à pression constante ? On ajoute un catalyseur ? On élève la température à pression constante ? On réduit le volume du réacteur à température constante ? On ajoute du $\text{N}_2(\text{g})$? 	

Exercice 5 – Déterminer l'état final d'une réaction chimique ($K \gg 1$ et $K \ll 1$)	Difficile 1 – Original 1
Soit la réaction en milieu aqueux dilué suivante : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. La constante de réaction est $K^\circ \simeq 2 \cdot 10^{15}$ et les concentrations initiales en espèces réactives sont $[\text{I}_2] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 0$.	
<ol style="list-style-type: none"> Établir la valeur de l'avancement final ξ_f. En déduire la composition finale du milieu réactionnel. 	
Soit la réaction en milieu aqueux dilué suivante : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. La constante de réaction est $K^\circ \simeq 10^{-4,8}$ et les concentrations initiales en espèces réactives sont : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.	
<ol style="list-style-type: none"> Établir la valeur de l'avancement final ξ_f. En déduire la composition finale du milieu réactionnel. 	

Exercice 6 – Relation de Van't Hoff et équilibre chimique	Difficile 1 – Original 1
On se place dans l'approximation d'Ellingham et on étudie la réaction chimique d'équilibre entre le butane et l'isobutane (tous deux de formule brute C_4H_{10} ; les deux composés sont isomères) : butane(g) = isobutane(g).	
<ol style="list-style-type: none"> Calculer la constante de réaction à $T = 391 \text{ K}$ Est-il préférable de garder du butane à haute ou basse température, pour qu'il ne s'isomérisse pas ? 	
Données : $\Delta_r H^\circ = -7,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K^\circ(T = 317 \text{ K}) \simeq 2,3$	

Exercice 7 – Synthèse de l'éthanol	Difficile 2 – Original 1
L'éthanol est un alcool pouvant être obtenu relativement facilement par fermentation de substances sucrées ; ce n'est donc qu'assez tardivement qu'on l'obtient par synthèse (dans le but d'en obtenir rapidement, en grande quantité, et de grande pureté). Une possibilité consiste à effectuer une hydratation directe de l'éthène. La première unité fut réalisée par la société Shell en 1948 aux États-Unis puis par BP Chemicals, en Écosse à partir de 1951. On s'intéresse ici à la thermodynamique de cette alternative. L'équation-bilan de la réaction, qui s'effectue à 600 K sous une pression de 70 bar, est :	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	
<ol style="list-style-type: none"> Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K. Commenter les signes de ces deux grandeurs. On supposera dans la suite que ces grandeurs sont constantes sur l'intervalle de températures considéré. Déterminer la constante d'équilibre K° de cette réaction à 298 K puis à 600 K. On introduit l'éthène et l'eau dans les proportions stœchiométriques. Déterminer l'équation dont la résolution donne la composition du système à l'équilibre. 	
Une résolution numérique donne (pour 1 mol d'éthène et 1 mol d'eau), une valeur de l'avancement final de $\xi_f \simeq 0,08 \text{ mol}$.	
<ol style="list-style-type: none"> Comment évolue le système si : <ol style="list-style-type: none"> on diminue la température à pression constante lorsque le système est fermé ? on diminue la pression à température constante. Conclure sur le choix des conditions de pression et de température retenues dans l'industrie. 	
On fournit les données thermodynamiques suivantes :	

	C₂H₄(g)	H₂O(g)	C₂H₅OH(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	52,5	-241,8	-235,1
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	219,6	188,8	282,7

Exercice 8 – Dépôts de Nickel			Difficile 3 – Original 2
<p>Le tétracarbonyle de nickel, de formule brute Ni(CO)₄, est un composé chimique extrêmement toxique, très rapidement mortel par inhalation ou contact. Il fut brièvement utilisé dans l'industrie de la purification du nickel, avant d'être abandonné pour des raisons évidentes.</p> <p>On considère sa réaction chimique de décomposition, d'équation bilan : $\text{Ni(CO)}_4(\text{g}) = \text{Ni(s)} + 4 \text{CO(g)}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> Calculer les valeurs des grandeurs $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ à 298 K. Commenter le signe de chacune des grandeurs calculées. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° et calculer sa valeur. Commenter. Initialement on place du Ni(CO)₄(g) et du Ni(s) dans un réacteur à pression atmosphérique. En déduire le sens spontané d'évolution de la réaction. <p>On place cette fois uniquement du Ni(CO)₄(g) dans le réacteur et on note α le taux de dissociation de l'espèce Ni(CO)₄(g) à l'équilibre, défini par $\alpha = \xi/n_0$ où n_0 est le nombre de mole initial de Ni(CO)₄(g).</p> <ol style="list-style-type: none"> À l'équilibre, déterminer une expression de K° en fonction de ξ_{eq}, n_0 et la pression P du réacteur. À $T_1 = 336$ K et sous $P = 1$ bar, le taux de dissociation est $\alpha = 0,05$. Doit-on augmenter ou diminuer la température pour améliorer le rendement ? À quelle température T_2, toujours sous $P = 1$ bar, doit-on se placer pour obtenir $\alpha = 0,95$? 			
	Ni(CO)₄(g)	Ni(s)	CO(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-602	0	-111
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	409	30	198

Exercice 9 – Équilibre entre oxydes de cobalt			Difficile 3 – Original 2
<p>L'oxyde de cobalt (III), de formule brute Co₃O₄, est un intermédiaire important dans l'obtention du cobalt métallique. C'est aussi un colorant bleu pour les céramiques.</p> <p>On peut l'obtenir par oxydation de l'oxyde de cobalt (I) : $6 \text{CoO(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$. Les deux solides sont non-miscibles.</p> <ol style="list-style-type: none"> Calculer $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ (1150 K). Commenter chacune des valeurs obtenues. Établir l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre K° (1150 K). <p>Initialement on place dans un récipient de volume $V_0 = 10,0$ L, $n_1 = 1,00$ mol de monoxyde de cobalt et $n_2 = 0,3$ mol de dioxygène. Le récipient est maintenu à $T = 1150$ K.</p> <ol style="list-style-type: none"> En déduire le sens spontané d'évolution de la réaction. Conclure. On comprime de façon isotherme le réacteur, à partir de quel volume V_{ox} commence l'oxydation ? À partir de quel volume V_{min} y a-t-il rupture de l'équilibre ? Que se passe-t-il alors ? 			
	CoO(s)	O₂(g)	Co₃O₄(s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-237,9	0	-891,0
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	53,0	205,2	102,5

Exercice 10 – Synthèse de l'éthanethiol		Difficile 2 – Original 2	
<p>L'éthanethiol est un gaz de formule brute C_2H_5SH, dont l'odeur évoque l'œuf pourri, l'ail et l'oignon. C'est un gaz volontairement ajouté en très faible quantité dans le gaz de cuisine, car l'odeur alerte sur la présence de fuites éventuelles (car le propane et le méthane purs sont incolores et inodores).</p> <p>On considère la réaction de synthèse de l'éthanethiol, à 473 K, d'équation bilan $CH_2CH_2(g) + H_2S(g) = C_2H_5SH(g)$.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Calculer $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f G^\circ(473\text{ K})$. Commenter chacune des valeurs obtenues.2. Établir l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(473\text{ K})$.3. On souhaite optimiser le rendement de cette synthèse. Quelle est l'influence d'une augmentation de température ? Même question pour la pression. <p>Initialement on place $n(C_2H_4) = n(H_2S) = n_0$ dans un réacteur à pression atmosphérique. On définit le taux de conversion α comme le rapport de l'avancement sur la quantité de CH_2CH_2 initial.</p> <ol style="list-style-type: none">4. En déduire le sens spontané d'évolution du système.5. Quel est le taux de conversion à l'équilibre ?			
	$CH_2CH_2(g)$	$H_2S(g)$	$C_2H_5SH(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	52,4	-20,6	-37,4
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	219,3	205,8	286

III - VARIANCE D'UN ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Exercice 11 – Calculs de variance		Difficile 2 – Original 1	
Pour chacun des équilibres décrits ci-dessous, déterminer la variance :			
• $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$	• $2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$		
• $2 NH_3(g) = N_2(g) + 3 H_2(g)$	• $2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$ en présence d'air		
• $FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$	• Double équilibre : $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$ et $S(s) + (3/2)O_2(g) = SO_3(g)$		

Exercice 12 – Chimie du carbone (oral banque PT)	Difficile 2 – Original 3
Soit les réactions d'équations suivantes :	
$2 \text{ CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{ CO}_2\text{(g)}$	$\Delta_r G_1^0 \simeq (-566 \cdot 10^{-3} + 56 \text{ T}) \text{ kJ. mol}^{-1}$
$2 \text{ H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{ H}_2\text{O(g)}$	$\Delta_r G_2^0 \simeq (-484 \cdot 10^{-3} + 39 \text{ T}) \text{ kJ. mol}^{-1}$
<ol style="list-style-type: none">Déterminer l'équation bilan de la formation de dihydrogène à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau.Déterminer la variance de cet équilibre.Quelle est l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction de cette réaction ?À $P = 1 \text{ bar}$, quelle modification pourrait-on faire pour optimiser la réaction du point de vue du rendement ?La pression a-t-elle une influence sur l'équilibre de la réaction ?	