

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
<ul style="list-style-type: none"> <li>Rappeler la définition de l'enthalpie libre, et se différencielle dans le cas d'une réaction quelconque, puis réversible.</li> <li>Démontrer que <math>\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r(\xi))</math>, et en déduire la loi de Guldberg &amp; Waage ;</li> <li>Démontrer la relation de Van't Hoff à partir de l'expression de <math>K^\circ</math>. En déduire le lien entre <math>\Delta_r H^\circ</math> et la thermicité de réaction.</li> <li>Savoir calculer <math>\Delta_r H^\circ</math>, <math>\Delta_r S^\circ</math> et <math>\Delta_r G^\circ</math> sur un exemple simple ; Savoir estimer grossièrement l'entropie de réaction sans calcul.</li> </ul>

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 :								
<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})</math></li><li>• <math>\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})</math></li><li>• <math>2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})</math></li></ul>								
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 $K_i^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$ et à $T = 500 \text{ K}$ . Commenter les résultats obtenus.								
	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	-110,4		-201,2	-393,5	-242	-297		-396
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	197,7	130,7	237,6	213,8	188,8	248,2	205,1	256,8

Exercice 2 – Prévision 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 :								
<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}</math></li><li>• <math>\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} = \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}</math></li><li>• <math>2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{SO}_3\text{(g)}</math></li></ul>								
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Si possible, essayer de prévoir sans calcul l'entropie de réaction des exemples ci-dessus.</li><li>2. Calculer les valeurs des divers <math>\Delta_r S_i^\circ</math> et commenter le résultat obtenu.</li></ol>								
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	CO(g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	SO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>3</sub> (g)
	197,7	130,7	237,6	213,8	188,8	248,8	205,1	256,8

Exercice 3 – Différentes manières de déplacer un équilibre chimique	Difficile 2 – Original 1
<p>On donne la réaction de combustion du dihydrogène, <math>\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})</math> dont l'enthalpie de réaction est <math>\Delta_r H^\circ \simeq -41,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math>. Comment évolue l'équilibre thermodynamique de la réaction si :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>On ajoute du <math>\text{CO}_2(\text{g})</math> à pression constante ?</li> <li>On retire du <math>\text{H}_2\text{O}(\text{g})</math> à pression constante ?</li> <li>On retire du <math>\text{H}_2(\text{g})</math> à pression constante ?</li> <li>On ajoute un catalyseur ?</li> <li>On élève la température à pression constante ?</li> <li>On réduit le volume du réacteur à température constante ?</li> <li>On ajoute du <math>\text{N}_2(\text{g})</math> sans modifier le volume, ni la température ?</li> </ol>	

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

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  $K^0 \approx 10^{-4,8}$  et les concentrations initiales en espèces réactives sont :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Établir la valeur de l'avancement final  $\xi_f$ .
- En déduire la composition finale du milieu réactionnel.

**Exercice 5 – 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  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ; les deux composés sont isomères) :  $\text{butane(g)} = \text{isobutane(g)}$ .

- 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'isomérise pas ?

Données :  $\Delta_f H^0 = -7,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$        $K^0(T = 317 \text{ K}) \approx 2,3$

**Exercice 6 – Variation de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$** **Difficile 2 – Original 2**

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

Le milieu réactionnel est placé sous une atmosphère contrôlée à  $P = P^0$  et  $T = 298 \text{ K}$ .

- 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
- Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  de cette réaction pour un milieu contenant initialement  $n_0$  mole de chaque espèce.
- En déduire l'expression de l'enthalpie libre de réaction.
- Déterminer l'expression de la valeur de l'avancement à l'équilibre.

Données :  $\Delta_r G^0 \approx 28,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ .

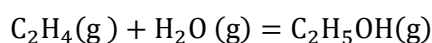
**Exercice 7 – Calculs de variance****Difficile 2 – Original 1**

Pour chacun des équilibres décrits ci-dessous, déterminer la variance :

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$
- $2 \text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$  en présence d'air
- $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
- Double équilibre :  $\text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$  et  $\text{S(s)} + (3/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$

**Exercice 8 – 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 :



- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  et de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^0$  à  $298 \text{ K}$ . 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  $K^0$  de cette réaction à  $298 \text{ K}$  puis à  $600 \text{ K}$ .
- 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  $1 \text{ mol}$  d'éthène et  $1 \text{ mol}$  d'eau), une valeur de l'avancement final de  $\xi_f \approx 0,08 \text{ mol}$ .

- Comment évolue le système si :
  - 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.

	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(g)</b>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	52,5	-241,8	-235,1
$S_m^\circ$ (J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	219,6	188,8	282,7

**Exercice 9 – Dépôts de Nickel****Difficile 2 – Original 2**

Le tétracarbonyle de nickel, de formule brute Ni(CO)<sub>4</sub>, 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.

On considère sa réaction chimique de décomposition, d'équation bilan :  $\text{Ni(CO)}_4(\text{g}) = \text{Ni(s)} + 4 \text{CO(g)}$ .

1. Calculer les valeurs des grandeurs  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K. Commenter le signe de chacune des grandeurs calculées.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  et calculer sa valeur. Commenter.
3. Initialement on place du Ni(CO)<sub>4</sub>(g) et du Ni(s) dans un réacteur à pression atmosphérique. En déduire le sens spontané d'évolution de la réaction.
4. Quelle est la variance de cette réaction chimique ? Combien de paramètres indépendants peut ajuster un opérateur extérieur sans rompre l'équilibre physico-chimique ?

On place cette fois uniquement du Ni(CO)<sub>4</sub>(g) dans le réacteur et on note  $\alpha$  le taux de dissociation de l'espèce Ni(CO)<sub>4</sub>(g) à l'équilibre, défini par  $\alpha = \xi/n_0$  où  $n_0$  est le nombre de mole initial de Ni(CO)<sub>4</sub>(g).

5. Exprimer une relation entre  $K^\circ$ , P où P est la pression du réacteur.
6. 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 ?
7. À quelle température  $T_2$ , toujours sous  $P = 1$  bar, doit-on se placer pour obtenir  $\alpha = 0,95$  ?

	<b>Ni(CO)<sub>4</sub>(g)</b>	<b>Ni(s)</b>	<b>CO(g)</b>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	-602	0	-111
$S_m^\circ$ (J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	409	30	198

**Exercice 10 – Équilibre entre oxydes de cobalt****Difficile 3 – Original 2**

L'oxyde de cobalt (III), de formule brute Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, est un intermédiaire important dans l'obtention du cobalt métallique. C'est aussi un colorant bleu pour les céramiques.

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.

1. Calculer  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r G^\circ$  (1150 K). Commenter chacune des valeurs obtenues.
2. Établir l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  (1150 K).
3. Quelle est la variance de cette réaction chimique ? Combien de paramètres indépendants peut ajuster un opérateur extérieur sans rompre l'équilibre physico-chimique ?

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.

4. En déduire le sens spontané d'évolution de la réaction. Conclure.
5. On comprime de façon isotherme le réacteur, à partir de quel volume  $V_{ox}$  commence l'oxydation ?
6. À partir de quel volume  $V_{min}$  y a-t-il rupture de l'équilibre ? Que se passe-t-il alors ?

	<b>CoO(s)</b>	<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s)</b>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	-237,9	0	-891,0
$S_m^\circ$ (J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	53,0	205,2	102,5

Exercice 11 – Synthèse de l'éthanethiol

Difficile 2 – Original 2

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).

On considère la réaction de synthèse de l'éthanethiol, à 473 K, d'équation bilan  $CH_2CH_2(g) + H_2S(g) = C_2H_5SH(g)$ .

- Calculer  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$  et  $\Delta_f G^\circ(473\text{ K})$ . Commenter chacune des valeurs obtenues.
- Établir l'expression puis la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ(473\text{ K})$ .
- Quelle est la variance de cette réaction chimique ? Combien de paramètres indépendants peut ajuster un opérateur extérieur sans rompre l'équilibre physico-chimique ?
- On souhaite optimiser le rendement de cette synthèse. Quelle est l'influence d'une augmentation de température ? Même question pour la pression.

Initialement on place  $n(C_2H_4) = n(H_2S) = n_0$  dans un réacteur à pression atmosphérique. On définit le taux de conversion  $\alpha$  comme le rapport de l'avancement sur la quantité de  $CH_2CH_2$  initial.

- En déduire le sens spontané d'évolution du système.
- Quel est le taux de conversion à l'équilibre ?

	$CH_2CH_2(g)$	$H_2S(g)$	$C_2H_5SH(g)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	52,4	-20,6	-37,4
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	219,3	205,8	286

Exercice 12 – Chimie du carbone (oral banque PT)	Difficile 2 – Original 3
Soit les réactions d'équations suivantes :	
$2 \text{ CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{ CO}_2\text{(g)} \quad \Delta_r G_1^0 \simeq (-566 \cdot 10^{-3} + 56 \text{ T}) \text{ kJ. mol}^{-1}$	
$2 \text{ H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{ H}_2\text{O(g)} \quad \Delta_r G_2^0 \simeq (-484 \cdot 10^{-3} + 39 \text{ T}) \text{ kJ. mol}^{-1}$	
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Déterminer l'équation bilan de la formation de dihydrogène à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau.</li><li>2. Déterminer la variance de cet équilibre.</li><li>3. Quelle est l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction de cette réaction ?</li><li>4. À P = 1 bar, quelle modification pourrait-on faire pour optimiser la réaction du point de vue du rendement ?</li><li>5. La pression a-t-elle une influence sur l'équilibre de la réaction ?</li></ol>	