



LYCEE FABERT
MP 2022-2023

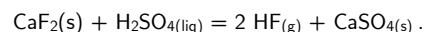
Exercices

THERMOCHEMIE

Application du 1^{er} principe à la réaction chimique

CH009 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire :



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre, volume V_0) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique. Le contenu du four (air et réactifs) est porté à la température $T_0 = 573 \text{ K}$ sous $P_0 = 1 \text{ bar}$ avant que la réaction ne démarre.

Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

1 - Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.

2 - Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à 298 K.

Dans la suite, on approximera la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K : comment se nomme cette approximation ?

3 - Déterminer la masse des liquides et solides présents dans l'état final.

4 - Déterminer la pression finale P_F dans le réacteur. On pourra négliger le volume des phases condensées devant celui de la phase gazeuse.

5 - Montrer que pour que la transformation soit isotherme le chauffage externe doit fournir au système réactionnel un transfert thermique

$$Q_c = \xi_F \Delta_r H^\circ - V_0(P_F - P_0)$$

avec ξ_F l'avancement final de la transformation.

6 - Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données : à 298 K

| Composé | $\text{CaF}_{2(\text{s})}$ | $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{liq})}$ | $\text{HF}_{(\text{g})}$ | $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$ |
|--|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -1228,0 | -814,0 | -271,1 | -1430,0 |
| $C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 67,0 | 138,9 | 29,1 | 100,0 |
| $M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 78,1 | 98,0 | 20,0 | 136,0 |

Enthalpie libre et potentiel chimique

CH102 : Calcul d'entropie créée

A $T=298 \text{ K}$ et sous $P=1 \text{ bar}$, on envisage le système constitué d'une mole d'eau liquide et d'une mole d'eau vapeur.

Ce système est-il en équilibre ?

Prévoir son évolution et déterminer l'état final.

Calculer également l'entropie créée au cours de cette évolution isotherme et isobare.

On donne à $T=293 \text{ K}$ et sous $P=1 \text{ bar}$ (état standard), les potentiels chimiques de l'eau liquide $\mu_{\text{liq}}^\circ = -237,2 \text{ kJ/mol}$ et de la vapeur d'eau $\mu_{\text{vap}}^\circ = -228,6 \text{ kJ/mol}$.

CH112 : Mélange de gaz

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient 5 mol de diazote (noté 1 par la suite) sous 2,5 bar à 25 °C, et le second 6 mol d'argon (noté 2 par la suite) sous 3,0 bar à 25 °C, ces deux gaz étant supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

1) Quelle est la température finale ?

2) Exprimer, pour chaque gaz, le potentiel chimique avant et après mélange.

3) Pour une fonction d'état X , on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{\text{mix}} X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$. Déterminer $\Delta_{\text{mix}} H$, $\Delta_{\text{mix}} S$, $\Delta_{\text{mix}} G$. Conclure.

Grandeurs standard

CH205 : Combustion du carbone

Soit la réaction de combustion du carbone : $\text{C}_{\text{sol}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$. On donne à 25°C les valeurs suivantes : $\Delta_r G^\circ = -394,4 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$.

a) Calculer l'entropie standard de la réaction à 25°C.

b) Calculer la variation d'enthalpie pour la combustion d'une millimole de carbone à 25°C sous pression constante.

CH210 : Synthèse du méthanol

Pour la réaction en phase gazeuse $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$, on donne, à 298 K, les entropies molaires standard qui valent respectivement 198 ; 131 et 240 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

a) Calculer $\Delta_r S^\circ$. Le signe obtenu pour cette valeur de $\Delta_r S^\circ$ était-il prévisible ?

b) Sachant qu'à 298 K, $\Delta_r H^\circ = -90,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculer $\Delta_r G^\circ$.

Equilibre chimique

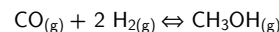
CH209 : Sublimation du diiode

À $T = 298 \text{ K}$, la forme stable du diiode est le solide. On donne à 298 K , pour I_2 gazeux : $\Delta_f H^\circ = 62,38$ et $\Delta_f G^\circ = 19,34$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\circ = 260 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Calculer l'enthalpie standard de sublimation du solide.
- Calculer l'entropie standard du solide.
- Calculer la température de sublimation de I_2 sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

CH213 : Entropie molaire standard du méthanol ,

Soit la réaction :



- Établir la variation de $\Delta_r G^\circ(T)$ avec la température T .
- À 298 K , le méthanol gaz n'existe pas à l'état pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$. En effet, le méthanol liquide est en équilibre avec le méthanol gaz à 298 K sous une pression de $16\,510 \text{ Pa}$. L'enthalpie de vaporisation du méthanol à 298 K est égale à $37,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par quelles étapes réversibles peut-on passer du $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$ à 298 K , 1 bar à $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$ (298 K , 1 bar) ? En déduire l'entropie molaire standard de $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$ à 298 K .

Données à 25°C :

| | $\text{CO}_{(\text{g})}$ | $\text{H}_{2(\text{g})}$ | $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$ |
|--|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | - 110,5 | 0 | - 201,2 |
| $S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 197,9 | 130,7 | 238,0 |
| $C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 28,6 | 27,8 | $8,4 + 0,125 T$ |

CH304 : taux de dissociation et constante d'équilibre

Soit l'équilibre homogène gazeux : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$. On place une masse $m=18,4 \text{ g}$ de N_2O_4 dans un récipient vide de volume $V_1=5,90 \text{ L}$ à la température $t_1=27^\circ \text{C}$: la pression à l'équilibre vaut $P_1=1 \text{ bar}$. Toujours avec la même masse de N_2O_4 mais à la température $t_2=110^\circ \text{C}$, la pression d'équilibre est de $P_1=1 \text{ bar}$ pour un volume $V_2= 12,14 \text{ L}$.

- Calculer les taux de dissociation de N_2O_4 aux températures t_1 et t_2 .
- En déduire la constante d'équilibre K à ces deux températures.
- Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ de la réaction.

On donne les masses molaires atomiques pour l'azote : 14 g/mol et pour l'oxygène : 16 g/mol .

CH319 : Avancement de réaction et constante d'équilibre

Procédé Deacon (phase gazeuse): $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$.

On réalise à température fixée et sous $P = 10 P^\circ$ le mélange de 4 mol d'air et de 1 mol de HCl . On mesure à l'équilibre $P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{Cl}_2}$. Calculer l'avancement à l'équilibre ξ_e et la constante d'équilibre $K^0_{(\text{T})}$.

CH320 : Coefficient de dissociation et densité

Soit la dissociation en phase gazeuse : $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, effectuée à 280°C , sous $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Déterminer le coefficient de dissociation τ et la constante $K^0_{(\text{T})}$ si la densité mesurée à l'équilibre est $d = 3,83$ ($M(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

CH324 :Autoprotolyse de l'eau

Soit K_e le produit ionique de l'eau. On donne le pH de l'eau pure, à différentes températures.

| $t^\circ \text{C}$ | 0 | 18 | 25 | 50 | 100 |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| pH | 7,47 | 7,12 | 7,00 | 6,63 | 6,12 |

Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour la réaction d'autoprotolyse de l'eau. En déduire la relation entre pK_e et T .

CH328 : Hydrolyse du fluorure de zinc

Soit l'équilibre $\text{ZnF}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HF}_{(\text{g})} + \text{ZnO}_{(\text{s})}$.

On donne, à 298 K :

| | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ | $\text{HF}_{(\text{g})}$ | $\text{ZnF}_{2(\text{s})}$ | $\text{ZnO}_{(\text{s})}$ |
|---|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | - 241,8 | - 271,1 | - 764,4 | - 348,3 |
| S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 188,7 | 173,7 | 73,7 | 43,6 |

- Calculer $\Delta_r H^\circ$ à 298 K .
- Calculer $\Delta_r S^\circ$ (298 K).
- En déduire $\Delta_r G^\circ(T)$. Calculer la constante d'équilibre K° à $T = 873 \text{ K}$.
- À $T = 873 \text{ K}$, sous $P = 1 \text{ bar}$, on mélange 1 mol d'eau et un excès de ZnF_2 . Déterminer l'état d'équilibre (on pourra prendre $K^\circ = 0,6$).

Optimisation d'un procédé chimique – Déplacement d'équilibre

CH307 : pression à l'équilibre et évolution

Soit l'équilibre : $2 \text{Ag}_2\text{O}_{\text{sol}} \rightleftharpoons 4 \text{Ag}_{\text{sol}} + \text{O}_{2\text{g}}$. On mesure expérimentalement la pression du système pour différentes températures. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau :

| | | | | |
|------------|---------------------|----------------------|-------|------|
| t (en °C) | 25 | 98 | 173 | 302 |
| P (en bar) | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,35 \cdot 10^{-2}$ | 0,554 | 20,5 |

- Etablir l'expression de $\Delta_r G^\circ(T)$. En déduire l'enthalpie libre standard de formation de Ag_2O à 25°C.
- Dans un récipient à 98°C, initialement vide, on introduit 10^{-2} mol de Ag_2O . Calculer la pression à l'équilibre et la quantité restante de Ag_2O si le volume du récipient est fixé à 2 litres.
- A la même température, on augmente le volume du récipient. Que se passe-t-il ? Etudier et représenter $P_{\text{O}_2} = f(V)$.

CH315 : Dissociation du pentachlorure de phosphore

On considère l'équilibre suivant :



- En supposant le système fermé, indiquer l'influence :
 - d'une élévation isotherme de la pression ;
 - d'une augmentation isobare de la température ;
 - d'une introduction isotherme et isobare de :
 α) de Cl_2 ; β) de PCl_5 ; γ) d'un gaz inactif.
- Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.
- Sous une pression constante $P = 3$ bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2 , 0,1 mol de PCl_3 et 0,1 mol de PCl_5 .
 - Dans quel sens évolue le système ?
 - Déterminer la composition à l'équilibre du système.

Données supposées indépendantes de la température :

| espèces | $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ | $\text{PCl}_{3(\text{g})}$ | $\text{PCl}_{5(\text{g})}$ |
|---|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ .mol ⁻¹) | 0 | - 287,0- | 374,9 |
| S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 223,0 | 311,7 | 364,5 |