

Exercices supplémentaires

Exercice 1 : Décomposition de l'acide hypochloreux HClO en phase gazeuse

Données :

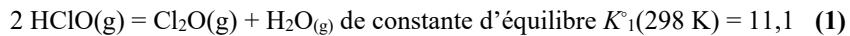
— $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

— tables thermodynamiques à 298 K :

Espèces	HClO(g)	$\text{Cl}_2\text{O(g)}$	$\text{H}_2\text{O(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-	80,3	-241,3
$S^\circ_m (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	236,6	266,1	188,7

Où $\Delta_f H^\circ$ et S°_m sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard des corps considérés à 298 K.

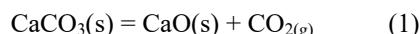
En phase gazeuse, l'acide hypochloreux, de pression partielle 0,060 bar peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl_2O et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



1. Calculer, à 298 K, l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_1(298 \text{ K})$ de la réaction (1) et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_1(298 \text{ K})$ de la même réaction. Le signe de $\Delta_r S^\circ_1(298 \text{ K})$ était-il prévisible ?
2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_1(298 \text{ K})$ de la réaction (1). Commenter le résultat obtenu. Déterminer enfin la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux $\Delta_f H^\circ(\text{HClO}_{(g)})$ en phase gazeuse à 298 K.
3. On dispose d'un système fermé de volume V contenant de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(g)}$ pur sous une pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$. Préciser le sens d'évolution du système ainsi que la composition du système obtenu à l'équilibre.
4. Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes sur cet équilibre ? Où vaut-il donc mieux conserver l'eau de Javel pour limiter sa décomposition ?
5. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression, à température et composition constantes, sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ?

Exercice 2 : Etude de la dissociation du carbonate de calcium

1. On considère l'équilibre hétérogène suivant (noté (1)), entre le carbonate de calcium, l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone (gaz supposé parfait, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :



À 1093 K, la constante de cet équilibre vaut 0,20 ; à 1373 K, elle vaut 10,2.

Calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1). Commenter la valeur trouvée.

2. On admet que les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle de température choisi. Calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction de (1). Justifier qualitativement le signe de l'entropie standard de la réaction (1). On indique pour la suite que $\Delta_r H^\circ > 0$.
3. En partant d'un état d'équilibre établi à 1093K, indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre (1) dans le cas d'une augmentation de température. Justifier.
4. En partant d'un état d'équilibre établi à 1093K, indiquer comment évolue le système chimique si la pression imposée est de 0,010 bars, en maintenant la température fixée. Le système reste-t-il à l'équilibre ? Quelle(s) est(sont) l'(les) espèce(s) présente(nt) à l'état final ? Justifier vos réponses.
5. Calculer la température pour laquelle la pression en dioxyde de carbone vaut 1,0 bar à l'équilibre. Comment appelle-t-on cette température ?
6. On considère un récipient initialement vide de volume $V_1 = 41,5 \text{ L}$, maintenu à 1093K.
 - a. On introduit une masse m de carbonate de calcium solide dans ce récipient. Dans quel sens évolue le système chimique ?
 - b. Dans le cas où $m = 25,0 \text{ g}$, déterminer les quantités de matière des constituants à l'état final.
 - c. Même question si $m = 0,25 \text{ g}$.

Correction

Exercice 1 : Décomposition de l'acide hypochloreux HClO en phase gazeuse

1. $Q_{ri} = \frac{a_{Cl_2O(g),i} \times a_{H_2O(g),i}}{a_{HClO(g),i}^2} = \frac{p_{Cl_2O(g),i} \times p_{H_2O(g),i}}{p_{HClO(g),i}^2} = 0$ car seul HClO est présent initialement
 $\Rightarrow \Delta_r G_{EI} = RT \ln \left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T)} \right) < 0$: le système chimique évolue dans le **sens direct**

A l'équilibre (avec un TA) : $K^0(T) = Q_{req} = \frac{p_{Cl_2O(g),eq} \times p_{H_2O(g),eq}}{p_{HClO(g),eq}^2} = \frac{n_{Cl_2O(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq}}{n_{HClO(g),eq}^2} = \frac{\xi_{eq} \times \xi_{eq}}{(n_0 - 2\xi_{eq})^2} = \left(\frac{\xi_{eq}}{n_0 - 2\xi_{eq}} \right)^2$

$$\Rightarrow \frac{\xi_{eq}}{n_0 - 2\xi_{eq}} = \sqrt{K^0} \Rightarrow \xi_{eq} = \frac{n_0 \times \sqrt{K^0}}{1 + 2\sqrt{K^0}} \quad \text{avec } n_0 = \frac{p_{HClO(g),i} V}{RT}$$

AN (V=10L) : $n_0 = 0,024 \text{ mol} \quad \xi_{eq} = \mathbf{0,011 \text{ mol}}$

EF : $n_{HClO(g),eq} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{Cl_2O(g),eq} \times n_{H_2O(g),eq} = \mathbf{0,011 \text{ mol}}$

2. Augmentation de température : $T' > T = 298K$

A l'état initial : $Q_{EI} = K^0(298K)$ A l'état perturbé : $Q_{EP} = Q_{EI}$ (composition constante)
 $\Delta_r G_{EP} = RT \ln \left(\frac{Q_{EP}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{EI}}{K^0(T')} \right) = RT \ln \left(\frac{K^0(T)}{K^0(T')} \right)$

Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = T\Delta_r S^0 - RT \ln K^0 \quad \text{avec } \Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0$$

AN : $\Delta_r S^0 = -18,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H^0 = -11,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Or ici : $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow K^0(T') < K^0(T)$

On en déduit : $\Delta_r G_{EP} > 0$, le système évolue dans le **sens inverse**, celui de la formation de HClO_(g).

Il faut donc conserver l'eau de Javel à température ambiante plutôt qu'à froid pour limiter sa décomposition

3. $\sum_{i,gaz} \nu_i = 0$, donc la pression n'est pas un facteur d'équilibre, et une augmentation de pression n'a aucune influence : le système chimique **reste à l'équilibre initial** et n'évolue pas.

