

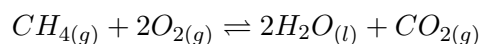
Exercices de thermodynamique chimique

1 Premier principe en réaction chimique

Exercice Thermochimie 1 Température de flamme pour le gaz de ville

Calculer la température atteinte par la flamme lors d'une combustion de méthane dans l'air. On supposera que les gaz sont parfaits et leurs mélanges idéaux. Les conditions de la combustion sont supposées stoechiométriques.

On donne pour la réaction :

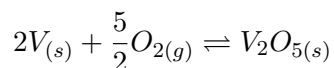


$\Delta_r H^0(298\text{K}) = -890,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau est $L_{vap} = 43,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Valeurs des C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: $C_p^0(\text{CO}_2) = 44,16 + 9 \cdot 10^{-3}T$; $C_p^0(\text{N}_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$; $C_p^0(\text{O}_2) = 29,97 + 4,18 \cdot 10^{-3}T$; $C_p^0(\text{H}_2\text{O}_g) = 30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3}T$; $C_p^0(\text{H}_2\text{O}_l) = 75,47$

Exercice Thermochimie 2 Pression d'explosion

Le vanadium est extrêmement explosif et sa poudre brûle très facilement dans l'air :



On enferme dans un calorimètre parfaitement isolé, de volume invariable, de capacité thermique $C = 836 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 0,2 mol de vanadium et 2 mol d'air à $T_i = 300 \text{ K}$ et $P_i = 2 \text{ bar}$. On amorce la réaction et on suppose qu'elle se produit totalement.

Calculer la pression et la température finale. Commenter.

Données : $\Delta_f H^\circ(V_2O_5(s)) = -1255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indépendant de la température.

Espèce	$V_{(s)}$	$V_2O_5(s)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$
C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	26,3	122	29,1	29,4

Les C_p^0 sont supposés indépendants de la température.

Exercice Thermochimie 3 Dosage calorimétrique

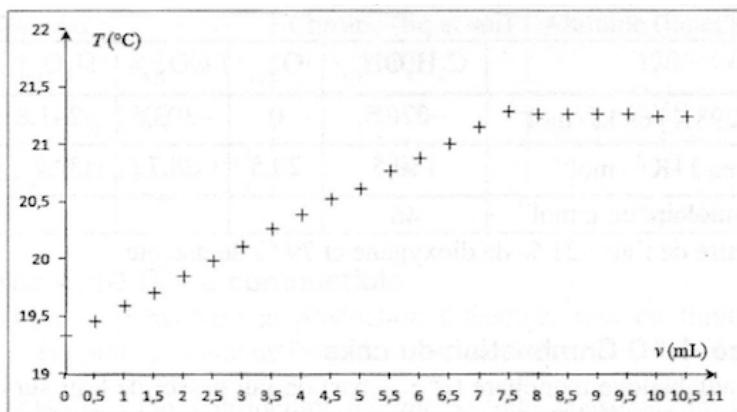
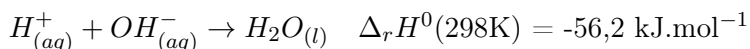
Un protocole de dosage calorimétrique de l'acide chlorhydrique est le suivant :

Matériel : un vase Dewar de 500 mL ; un thermocouple de précision $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; une fiole jaugée de 200 mL ; une burette graduée de 25 mL ; un agitateur en verre.

Produits : solution de soude de concentration $c_B = 4,00 \text{ mol/L}$; solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue c_A .

Manipulation : Prélever un volume $V_A = 200 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique en équilibre thermique avec la pièce et le verser dans le vase Dewar. Mesurer la température. Remplir la burette de la solution de soude à la température de la pièce. Ajouter 0,5 mL de cette solution dans le vase, agiter et relever la température. Procéder ainsi de 0,5 mL en 0,5 mL en relevant à chaque fois la température du mélange après agitation. Tracer la courbe donnant la température T en fonction du volume versé v .

Données : capacité thermique des solutions aqueuses \approx capacité thermique de l'eau liquide.

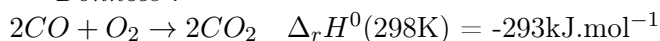


- On suppose que le système réactif { acide + base versée } évolue à enthalpie constante. Justifier cette hypothèse.
- La réaction est supposée totale. Déterminer l'avancement ξ en fonction du volume v de base versé avant l'équivalence. En déduire la variation d'enthalpie ΔH_1 du système si les produits restaient à la température initiale T_i .
- Déterminer la température T du système après agitation, avant l'équivalence, en fonction du volume v et des données. Justifier l'allure de la première partie de la courbe.
- Comment évolue la température après l'équivalence ? En déduire le volume de base versé à l'équivalence et la concentration c_A de l'acide chlorhydrique.

Exercice Thermochimie 4 Température de flamme

Calculer la température de flamme d'un brûleur alimenté sous un bar en mélange gazeux pris à 25 °C constitué de monoxyde de carbone et d'air (1 volume de CO pour 5 volumes d'air). On supposera que les gaz sont parfaits et leurs mélanges idéaux.

Données :



Valeurs des C_p^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:

$$C_p^0(CO_2) = 44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3} T - 8,62 / T^2$$

$$C_p^0(N_2) = 28,40 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 / T^2$$

$$C_p^0(O_2) = 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - 1,67 / T^2$$

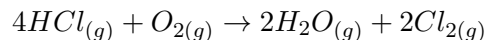
Exercice Thermochimie 5 Combustion de l'éthane

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthane à 298K, connaissant :

Corps pur	$C_2H_6(g)$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^0$ (298) en kJ.mol^{-1}	-84,7	-285,8	-393,5

Exercice Thermochimie 6 Le procédé Deacon

Il permet de produire du dichlore selon la réaction :



Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K puis à 723 K.

On suppose que la réaction se déroule à pression constante dans un réacteur fermé adiabatique en introduisant initialement à 723 K, 4 moles de chlorure d'hydrogène, 2 moles de dioxygène et 8 moles de diazote. Quelle est la température maximale atteinte au cours de la réaction ?

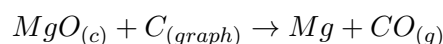
Données à 298K :

Espèce	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (298) en kJ.mol^{-1}	-92,3	0	0	-241,8	0
C_p^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	30,1	31,4	30,2	37,6	38,4

Les C_p^0 sont supposés indépendants de la température.

Exercice Thermochimie 7 Changement d'état et chaleur de réaction

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux. Sous la pression de 1 bar, le magnésium fond à 651 °C et bout à 1107 °C. Les enthalpies de fusion et de vaporisation sont respectivement de 8,96 et de 136,0

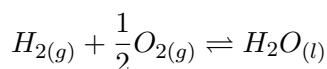
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Déterminer l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température.

Données à 298K :

Espèce	$CO_{(g)}$	$MgO_{(g)}$	$C_{(graph)}$
$\Delta_f H^0$ (298) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,52	-601,83	0
C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$29,31+3,07\cdot 10^{-3}T$	$37,42+0,37\cdot 10^{-3}T$	$11,29+10,87\cdot 10^{-3}T$

Pour le magnésium, on donne les C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: $C_p^0(c)=23,89$; $C_p^0(l)=32,51$; $C_p^0(g)=20,95$

Exercice Thermochimie 8 Transformation adiabatique et changement d'état : chalumeau oxydrique
On considère la réaction de synthèse de l'eau :



et on donne : $\Delta_r H^0(298\text{K})=-285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La réaction de synthèse de l'eau est une réaction exothermique exploitée dans un chalumeau oxydrique. On suppose que cette combustion est adiabatique et que le chalumeau est alimenté à 298 K sous 1 bar. En déduire la température de flamme pour un mélange H_2/O_2 dans un rapport 1/1. Commenter.

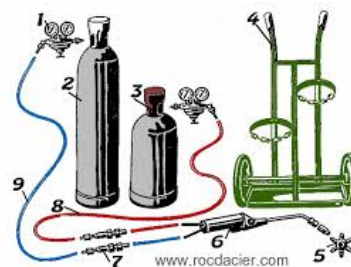
Données :

$$C_p^0(H_2O_l)=75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^0(H_2O_g)=30,1+9,6\cdot 10^{-3}T \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^0 = 7/2R \text{ pour un gaz parfait diatomique}$$

$$\Delta_{vap}H^0 = 40,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

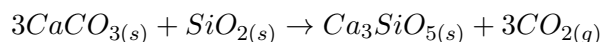


Exercice Thermochimie 9 Ciment de Portland

Le ciment de Portland est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K d'un mélange de calcaire ($CaCO_3$) et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3).



1. Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale suivante, notée (1) :

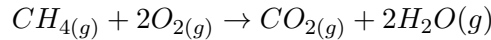


Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K.

On considère par la suite que $\Delta_r H_1^0$ peut être considérée indépendante de la température (approximation

d'Ellingham).

2. On souhaite évaluer le transfert thermique Q_p à fournir pour transformer une tonne de $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction (1) effectuée à 1700K sous la pression $P^0=1$ bar.
 - (a) Ecrire la relation entre Q_p et $\Delta_r H_1^0$.
 - (b) Calculer Q_p .
3. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^0 = -830 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

- (a) On effectue la combustion sous P^0 , d'une mole de $CH_{4(g)}$ avec la quantité stœchiométrique d'air, initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités respectives ?
- (b) Effectuer une estimation de la valeur de la température T_F atteinte à la fin de la combustion en considérant les hypothèses suivantes :
 - La chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur,
 - Les capacités thermiques molaires standard sont indépendantes de la température.
- (c) On veut utiliser pour effectuer la réaction (1) l'énergie thermique fournie à pression constante par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2). Quelle masse de méthane faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $CaCO_3$ selon la réaction (1) ?

Données

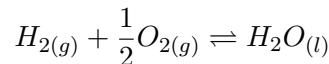
Espèce	H	C	O	Ca
Masses molaires (g/mol ⁻¹)	1	12	16	40

Espèce	$CaCO_{3(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (298) en kJ.mol ⁻¹	-1206	-910	-2930	-393

Espèce	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O(g)$
C_p^0 en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Exercice Thermochimie 10 Pile à combustible

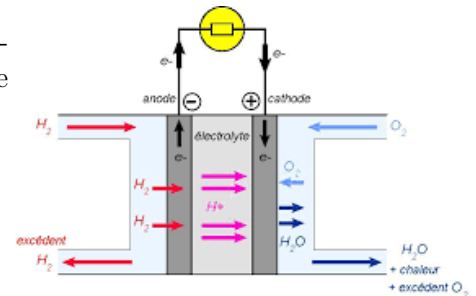
L'une des technologies permettant la production d'énergie, tout en limitant celle des gaz indésirables est la pile à combustible. L'équation bilan de son fonctionnement est :



On considère ici que la pile est un système fermé en évolution monobare monotherme réversible, pour lequel les transferts énergétiques reçus sont, pour une mole d'eau produite :

- un travail électrique utile W_{elec}
- un travail des forces de pression W_p
- un transfert thermique Q_p

Les espèces chimiques composant la pile sont dans leur état standard.



1. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ à 298 K correspondant à la réaction de fonctionnement de la pile.
2. Donner une relation entre les transferts énergétiques reçus par la pile et l'enthalpie standard de réaction.
3. Quelle est dans les conditions de fonctionnement de la pile la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et W_{elec} . En déduire le transfert thermique Q_p que la pile doit échanger avec l'extérieur pour maintenir sa température constante. Quel serait le sens de variation de la température si la pile évoluait de façon adiabatique ? Qu'en conclure quant aux difficultés technologiques inhérentes ?
4. On définit un rendement théorique maximal η de la pile par :

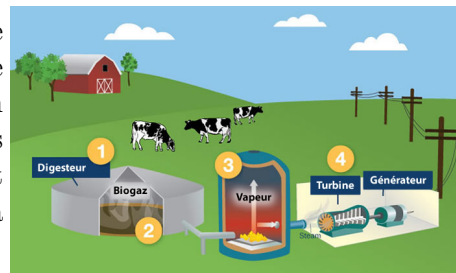
$$\eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Justifier cette expression et la calculer à 298 K. Commenter.

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta_f H_0$ (kJ.mol ⁻¹)			-285
S_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	205	131	189

Exercice Thermochimie 11 Combustion du biogaz

Le biogaz est composé de 95% de méthane (composition molaire) et de 5% de dioxyde de carbone qui peut être injecté dans le réseau de gaz naturel. On cherche à déterminer la température de flamme obtenue à partir de la combustion d'un tel gaz lors de sa combustion dans l'air. On suppose que la combustion dans l'air est totale et suffisamment rapide pour être adiabatique, que le méthane et le dioxygène sont en proportions stœchiométriques et que les gaz entrent à la température de $T_0 = 300$ K.



1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion du méthane et calculer son enthalpie standard de réaction à T_0 . On considérera que l'eau est sous forme de vapeur.
2. Pour une quantité n_0 de biogaz, dresser un bilan des quantités de matière avant la combustion et après.
3. En déduire l'expression littérale de la température finale T_f .
4. En donner une valeur numérique à deux chiffres significatifs près.

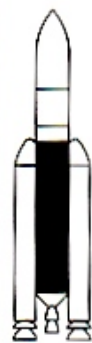
Données :

Composé	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CH_{4(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)				-240	-390	-110
C_{pm}° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	30	30	30	30	45	30

Exercice Thermochimie 12 Température de flamme pour Ariane V

Voici quelques informations figurant sur le site du CNES pour les moteurs Vulcain de la fusée Ariane V.

L'étage principal cryotechnique (EPC) et le moteur Vulcain



diamètre	5,4 m
hauteur	30 m
masse totale	170 tonnes
poussée	100 tonnes
contenance	25 tonnes de dihydrogène 130 tonnes de dioxygène liquide stockées à basse température
temps de consommation	570 secondes

Données : On rappelle que $M(H) = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de formation de $H_2O(g)$ est $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

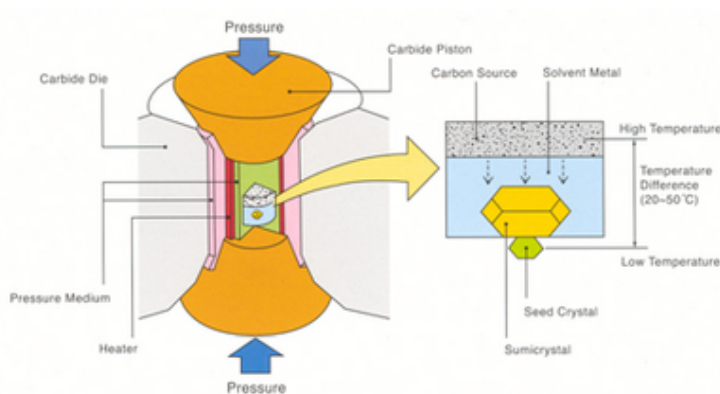
$C_{pm}^0(H_2O(g)) = 30,54 + 10,29 \cdot 10^{-3} T \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_{pm}^0(H_2(g)) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les ergols (carburant H_2 et comburant O_2) sont vaporisés et réchauffés à environ $T_1 = 298 \text{ K}$ avant d'être mélangés.

1. On note x_0 la fraction molaire initiale de comburant. Calculer x_0 .
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion entre les ergols. Lequel est en excès ?
3. Donner un ordre de grandeur des enthalpies standard de formation de $H_2(g)$ et $O_2(g)$. En déduire l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 298 K .
Par la suite, on note n_0 la quantité totale initiale (comburant et carburant).
On note T_f la température finale. On admet que l'air extérieur n'intervient pas lors de la combustion. La transformation est supposée isobare à la pression P° et adiabatique.
4. Donner la composition du gaz résiduel dans l'état final.
5. Déterminer la variation d'enthalpie du système entre les états initial et final.
6. En déduire la température de flamme adiabatique due à ce mélange.
7. Evaluer la puissance moyenne du moteur Vulcain.

2 Potentiel chimique

Exercice Thermochimie 13 Fabrication du diamant



A 298 K les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que :

$$\mu^\circ(\text{diams}) - \mu^\circ(\text{gr}) = 2850 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Le volume molaire du graphite est $V_m(\text{gr}) = 5,21 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et celui du diamant est $V_m(\text{diams}) = 3,38 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable à 25 °C ?
2. Quelle pression minimale faut-il appliquer sur un échantillon de la variété la plus stable pour le transformer en l'autre variété à 25 °C ? On suppose les volumes molaires invariables avec la pression.

Exercice Thermochimie 14 Potentiel chimique de l'éthanol

1. Rappeler la relation liant la température au potentiel chimique d'un corps.
2. Exprimer $\mu^\circ(T) - \mu^\circ(298\text{K})$ de l'éthanol liquide en admettant que la capacité thermique de l'éthanol est indépendante de la température.
3. A.N. pour $T = 50 \text{ °C}$.

On donne pour l'éthanol liquide : $S_m^\circ(298\text{K}) = 161 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $C_{pm}^\circ = 111 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice Thermochimie 15 Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés allotropiques α et β . La température de transition est de 95,5 °C sous 1 bar. Dans ces conditions de température et de pression, la différence d'entropie molaire est : $S_m^\circ(S_\beta) - S_m^\circ(S_\alpha) = 7,87 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la différence des volumes molaires est $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux différences sont indépendantes de T .



1. Donner pour un corps pur l'expression de $d\mu$ en fonction de dp et dT .
2. Préciser la variété stable à 25 °C.
3. Calculer l'élévation de température de transition lorsque la pression s'accroît de 10 bars.

Exercice Thermochimie 16 Equilibre liquide-vapeur de l'eau

1. Ecrire les expressions des potentiels chimiques de l'eau vapeur et de l'eau liquide à la température T et à la pression p .
2. Déterminer la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre avec l'eau liquide à 25 °C :
 - (a) En négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide
 - (b) En ne la négligeant pas.

On donne à 298 K : $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liquide})) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{vapeur})) = -8,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice Thermochimie 17 Partage d'un soluté entre deux solvants

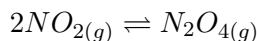
On considère à la température T un soluté A en solution dans deux liquides non miscibles, notés par les indices e (eau) et b (benzène). On admet que le soluté A forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale.

1. Etablir une relation liant les potentiels chimiques du soluté dans chacune des solutions lorsque l'ensemble est à l'équilibre.
2. Ecrire les expressions des potentiels chimiques de ce soluté dans chacune des solutions en fonction des concentrations $c(A)_e$ et $c(A)_b$.
3. Montrer qu'on a alors $\frac{c(A)_b}{c(A)_e} = k$ où k est une constante qui ne dépend que de la température.
4. Le phénol $A = C_6H_5OH$ peut se dissoudre partiellement dans l'eau (e) et le benzène (b), l'eau et le benzène étant non-miscibles. On agite du phénol dans un mélange eau-benzène et on détermine les concentrations du phénol dans chacune des solutions. Une expérience a donné les résultats suivants : $c(A)_e = 0,1013$ mol/L et $c(A)_b = 0,0705$ mol/L.
 - (a) Déterminer k .
 - (b) En déduire $\mu^\circ(A(e)) - \mu^\circ(A(b))$ à 298 K.

3 Déplacement d'équilibre chimique

Exercice Thermochimie 18 Dioxyde d'azote

On étudie l'équilibre :



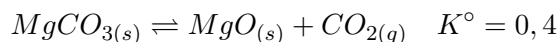
1. Calculer la variance du système. Conclusion.
2. Que se passe-t-il si on augmente :
 - la pression
 - la température
3. Dans une enceinte initialement vide de volume fixé $V = 4L$, on introduit une mole de dioxyde d'azote gazeux au contact d'un thermostat à la température $T = 298K$. Calculer les quantités de matière à l'équilibre.

Données à 298K :

	$NO_{2(g)}$	$N_2O_{4(g)}$
$\Delta_f H_0$ (kJ.mol ⁻¹)	33,8	9,7
$\Delta_f S_0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-60,8	-297,2

Exercice Thermochimie 19 Oxyde de magnésium

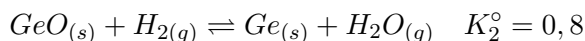
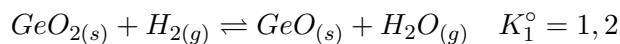
On donne l'équilibre suivant à $T = 820$ °C :



On introduit dans une enceinte initialement vide de volume $V = 200$ L, 1 mole de MgO à 820°C. On ajoute suffisamment lentement pour que l'équilibre éventuel soit réalisé du CO_2 gazeux. Tracer en fonction de n (nombre de moles de CO_2 ajoutées) P , n_{CO_2} , n_{MgO} et n_{MgCO_3} sur le même graphique.

Exercice Thermochimie 20 équilibres successifs

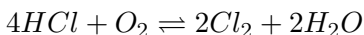
On place a moles de GeO_2 dans une enceinte initialement vide, de volume V constant et de température $T = 950$ K constante. Puis on ajoute progressivement n moles de H_2 . On donne :



1. D'après les expressions des quotients de réaction, expliquer pourquoi les deux équilibres ne peuvent pas être simultanés.
2. Quel équilibre s'établit en premier ? Expliquer qualitativement les différentes étapes de l'évolution du système.
3. Tracer le rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ en fonction de n .

Exercice Thermochimie 21 Chlorure d'hydrogène

A 490°C, on envoie un mélange de chlorure d'hydrogène gazeux et d'oxygène sur du chlorure cuivrique qui catalyse la réaction en phase gazeuse :

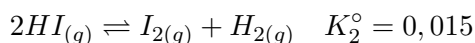
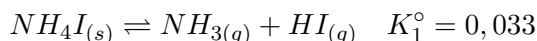


On appelle x le coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre, P_{O_2} la pression partielle de O_2 à l'équilibre et K° la constante de cet équilibre.

1. Donner la relation entre x , P_{O_2} et K° dans le cas d'un mélange de départ équimolaire.
2. On part d'un mélange de HCl et O_2 équimolaire. La pression est fixée à 1 bar. On mesure $x = 0,75$.
 - Calculer la variance du système. Commenter.
 - Calculer K° .
3. On porte la pression à 1,025 bar.
 - Prévoir le sens d'évolution.
 - Calculer la nouvelle valeur de x à l'équilibre.

Exercice Thermochimie 22 Equilibres simultanés

On introduit le solide NH_4I pur à T dans une enceinte. On obtient les deux équilibres simultanés :

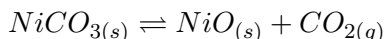


1. Exprimer les nombres de moles de chaque gaz en fonction des avancements ξ_1 et ξ_2 des deux réactions.
2. Exprimer les pressions partielles de HI et de H_2 en fonction des deux pressions partielles P_{NH_3} et P_{I_2} .
3. Calculer toutes les pressions partielles et la pression totale.
4. Quelle est la variance de ce système ?

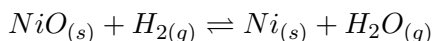
Exercice Thermochimie 23 Nickel de Sabatier

Le nickel à l'état finement divisé peut être obtenu par la méthode dite de Sabatier. Celle-ci comporte deux étapes et utilise le carbonate de nickel comme matière première.

1. La première étape consiste en la dissociation de $NiCO_{3(s)}$ selon l'équilibre hétérogène :



- Calculer la variance de cet équilibre et commenter. Que devient la variance si on part de $NiCO_3$ seul ?
 - Dans un récipient initialement vide de volume $V = 2,00$ L maintenu à 298K on introduit 0,010 mole de $NiCO_{3(s)}$. Calculer la pression à l'équilibre dans le récipient ainsi que la quantité de chacun des solides. Quel volume faudrait-il donner au récipient pour que tout le carbonate de nickel disparaisse ?
2. La deuxième étape consiste en la réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène selon la réaction :



On réalise cette réaction à $T = 623$ K sous une pression de $P = 1,00$ bar. Déterminer la composition (en fraction molaire) à l'équilibre du gaz en contact avec les deux solides. Quelle serait l'influence sur cet état d'équilibre

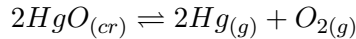
- d'une augmentation isotherme de pression ?
- d'une élévation isobare de température ?
- d'une introduction isotherme et isobare d'un gaz inactif ?

Données à 298K :

	$NiCO_{3(s)}$	$NiO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H_0$ (kJ.mol ⁻¹)		-239,8		-241,8
$\Delta_f G_0$ (kJ.mol ⁻¹)	-615,0	-211,8	-394,4	-228,6

Exercice Thermochimie 24 Relation de Gibbs-Helmholtz

On donne pour l'équation bilan :



$\Delta_r G^0 = 608\,000 - 3570 T + 417 T \ln T$ (en J.mol⁻¹).

Calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à 631 K.

Exercice Thermochimie 25 Equilibre d'isomérisation

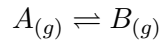
On étudie à 25°C et sous $P = 5$ bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane $A_{(gaz)}$ et le butane $B_{(gaz)}$.

Données :

A 25°C, $\mu_{(A)(g)}^\circ = -17,98$ kJ.mol⁻¹ et $\mu_{(B)(g)}^\circ = -15,71$ kJ.mol⁻¹

On part d'une mole d'isobutane pur.

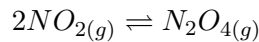
1. Exprimer $\Delta_r G^0(298K)$ de la réaction



2. Exprimer l'enthalpie libre G du système chimique étudié pour un avancement ξ .
3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.
4. Tracer le graphe de $G = f(\xi)$. En déduire la constante d'équilibre à 25°C et la valeur de ξ_{eq} .

Exercice Thermochimie 26 Dissociation de $N_2O_{4(g)}$

On envisage un système réactionnel comprenant une mole de $N_2O_{4(g)}$ à l'état initial évoluant à 298K et sous 1 bar selon :



Données à 298K :

	$NO_{2(g)}$	$N_2O_{4(g)}$
$\Delta_f H_0$ (kJ.mol ⁻¹)	33,8	9,7
S_{0m} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	240	304

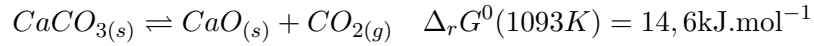
1. Calculer $\Delta_r H_0$, $\Delta_r S_0$. Commenter.
2. Calculer la constante d'équilibre à 298K.
3. Calculer l'avancement à l'équilibre.
4. Calculer la variation d'enthalpie du système puis la variation d'enthalpie libre. En déduire la variation d'entropie et l'entropie créée.

Exercice Thermochimie 27 Sens d'évolution spontanée des systèmes

Prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes suivants :



$p = 1 \text{ bar}$; $T = 700\text{K}$; SO_2 : 5 moles ; O_2 : 1 mole ; SO_3 : 1 mole ; N_2 : 4 moles



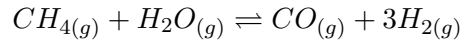
$p = 5 \text{ bar}$; $T = 1093\text{K}$; $CaCO_3$: 2 moles ; CaO : 1 mole ; CO_2 : 3 moles ; N_2 : 5 moles



$p = 3 \text{ bar}$; $T = 820^\circ C$; CO_2 : 2 moles ; CO : 1 mole ; C_{gr} en solution à 4% en masse dans un acier ($M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Fe) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$)

Exercice Thermochimie 28 Reformage

Soit l'équilibre de reformage à la vapeur du méthane en phase gazeuse :



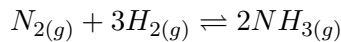
On ajoute, à une température et pression constantes, une quantité infinitésimale de :

- méthane ou de vapeur d'eau
- monoxyde de carbone
- dihydrogène

Déterminer le sens de l'évolution du système dans chaque cas (calcul) et préciser s'il s'agit d'un déplacement ou d'une rupture d'équilibre.

Exercice Thermochimie 29 La très classique synthèse de l'ammoniac

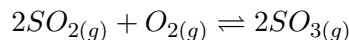
Soit l'équilibre de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



Par le calcul, étudier l'effet de l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité de : $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $NH_{3(g)}$.

Exercice Thermochimie 30 Synthèse du trioxyde de soufre

Pour étudier l'influence de la pression sur le rendement de la synthèse :



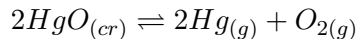
on fixe la température à $T=730\text{K}$. On a ainsi $K^\circ(730\text{K}) = 1,4 \cdot 10^4$.

1. On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial constitué de 0,050 mole de O_2 , 0,050 mole de SO_2 et 0,400 mole de N_2 . Quelle doit être la pression P dans le système ?

- Comment évolue le rendement lors d'une augmentation de pression à température constante ? Calculer alors le rendement de la synthèse à la pression de 1 bar et à température de 730K, qui sont les conditions de synthèse industrielle.
- A partir de l'état d'équilibre du (1), il se produit une entrée d'air : 0,010 mole de O_2 et 0,040 mole de N_2 à température et pression constantes. Quel est le sens d'évolution du système résultant de cette entrée d'air sur la valeur du rendement ?

Exercice Thermochimie 31 Dissociation de l'oxyde de mercure (II)

L'oxyde de mercure (II) HgO , se dissocie en mercure et dioxygène selon :

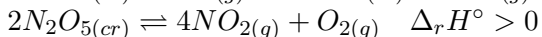
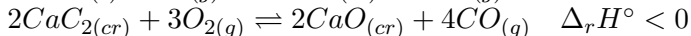
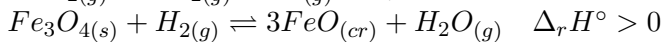
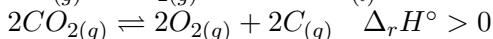


Une masse m d'oxyde de mercure (II) est introduite dans un récipient vide de volume constant $V = 1,00$ L, porté ensuite à $500^\circ C$. A l'équilibre, la pression totale vaut $p = 3,90$ bar.

- Déterminer la variance du système siège de l'équilibre.
- Montrer que l'équilibre ne s'établit que si m est au moins égal à une valeur m_0 que l'on calculera. On donne $M(Hg) = 200,6$ g.mol $^{-1}$ et $M(O) = 16$ g/mol.
- Un système contient $HgO_{(cr)}$, $Hg_{(g)}$ et $O_{2(g)}$ en équilibre. Préciser l'évolution de ce système après introduction à l'équilibre, la température et le volume étant constants de :
 - HgO
 - O_2
 - Mercure liquide en excès (à l'équilibre, le système contient du mercure liquide et gazeux)
 - Calculer la variance du système dans ce dernier cas.

Exercice Thermochimie 32 Déplacements d'équilibres

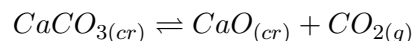
Les équilibres suivants sont réalisés en introduisant dans chaque réacteur uniquement les réactifs en quantité stœchiométriques :



Déterminer dans chaque cas, la variance du système et l'effet de p , T et de l'introduction d'un constituant actif ou inactif (à T et V constants ou à T et p constants).

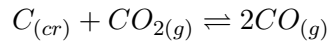
Exercice Thermochimie 33 Dissociation du carbonate de calcium

Soit l'équilibre :



- Calculer les grandeurs standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H^\circ(298)$, $\Delta_r S^\circ(298)$ et $\Delta_r G^\circ(298)$.
- Donner l'expression en fonction de T de $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T)$.
- Déterminer la variance de l'équilibre et interpréter.

4. Calculer p_{CO_2} à 1100 K.
5. Calculer la température d'inversion de cet équilibre.
6. Dans un récipient initialement vide de volume constant $V = 10,0 \text{ dm}^3$, une quantité n de $CaCO_3$ est introduite. La température est maintenue constante et égale à 1100K.
 - Déterminer la composition du système dans son état final, et calculer son enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_1$ lorsque $n = 0,010 \text{ mol}$. Conclure.
 - Déterminer la composition du système dans son état final, et calculer son enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_2$ lorsque $n = 0,10 \text{ mol}$. Conclure.
 - Lorsque l'état d'équilibre précédent est atteint, on ajoute $n' = 0,10 \text{ mol}$ de CO_2 . Déterminer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_3$ du système juste après cet ajout : que peut-on en déduire? Calculer alors l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_4$ dans l'état final.
 - Même question si on ajoute non pas du dioxyde de carbone mais 0,10 mol d'oxyde de calcium.
7. On introduit 0,1 mol de carbonate de calcium dans un récipient de volume V variable maintenu à température constante $T = 1100 \text{ K}$. Tracer la courbe $p = f(V)$.
8. On prend les conditions du (6) mais on introduit en plus 0,2 mol de carbone graphite. Simultanément un second équilibre s'établit :



A l'équilibre, les trois solides sont présents et la pression totale vaut $p = 2,25 \text{ bar}$.

- en déduire la constante de ce deuxième équilibre.
- Calculer la quantité minimum de carbonate de calcium qu'il a fallu introduire pour que les deux équilibres coexistent.

Données à 298 K :

espèces	$CO_{2(g)}$	$CaO_{(cr)}$	$CaCO_{3(cr)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394,0	-634,0	-1207,0
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	214,0	40,0	90,0
$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	46,0	48,0	111,0