

TD : Thermodynamique chimique

1 Mélange de liquides

On considère un mélange en phase liquide à 25°C contenant deux constituants : du benzène B_(l) et du toluène T_(l). La masse de B est $m_B = 234$ g et celle de T est $m_T = 184$ g.

- 1) Exprimer le potentiel chimique du benzène pur et celui du toluène pur, puis dans le mélange.
- 2) Pour une fonction d'état extensive X , on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{mix}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$. Déterminer $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}S$ et $\Delta_{mix}H$.

Données : $M(B) = 78 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(T) = 92 \text{ g.mol}^{-1}$

2 Mélange de gaz

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient $n_1 = 5,0$ mol de N_{2(g)} sous une pression $P_1 = 2,5$ bar à 25°C et le second compartiment contient $n_2 = 6,0$ mol d'argon Ar_(g) sous une pression $P_2 = 3,0$ bar à 25°C. Les deux gaz sont supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation et les deux gaz se mélangent sans réagir.

- 1) À l'aide du premier principe, déterminer la température finale du mélange
- 2) Exprimer pour chaque gaz le potentiel chimique avant et après le mélange.
- 3) Pour une fonction d'état X , on appelle grandeur de mélange la différence :

$$\Delta_{mix}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$$

Déterminer $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}H$ et $\Delta_{mix}S$

Équilibres chimiques

3 Calcul de constante d'équilibre

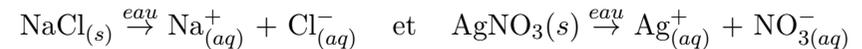
Calculer à 298 K la constante d'équilibre de la réaction de Deacon, d'équation-bilan : $4 \text{ HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{ Cl}_{2(g)}$.

Données à 298 K : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -114,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entropies molaires standard :

Constituants	HCl _(g)	O _{2(g)}	H ₂ O _(g)	Cl _{2(g)}
S _m ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,8	205,0	188,7	223,0

4 Sens d'évolution d'une réaction

Dans $V = 200$ mL d'eau pur, on introduit sans variation de volume du chlorure d'argent solide AgCl_(s), ainsi que $n_1 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate d'argent AgNO_{3(s)} et une même quantité de chlorure de sodium NaCl_(s). Le nitrate d'argent et le chlorure de sodium se dissolvent totalement dans l'eau pour donner les ions correspondant :



La réaction se produisant a pour équation-bilan :



de constante d'équilibre $K^0 = 10^{-9,8}$ à 25°C. Déterminer $\Delta_r G^0(25^\circ\text{C})$ et calculer $\Delta_r G_{\text{init}}$ à cette température. En déduire le sens d'évolution de la réaction.

5 Sens d'évolution d'une réaction

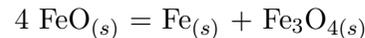
Soit la réaction : $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$ pour laquelle $\Delta_r G^0(1000\text{ K}) = -4,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La température et la pression étant maintenues constantes et égales respectivement à 1000 K et à 1 bar, on prépare un mélange contenant 0,80 mol de $CO_{(g)}$, 0,20 mol de $CO_{2(g)}$ et 0,10 mol de carbone solide.

- 1) Dans quel sens ce système évolue-t-il ? Du carbone solide va-t-il se former ?
- 2) Déterminer lorsque l'état d'équilibre est atteint le nombre de moles de chacun des constituants physico-chimiques du milieu réactionnel.

6 Obtention d'un équilibre ou non

On considère l'équilibre entre constituants solides ci-dessous :



dont l'enthalpie libre standard varie avec la température selon l'équation : $\Delta_r G^0(T) = -56,0 + 0,066 T$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- 1) Calculer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$.
- 2) On introduit dans un réacteur des quantités initiales quelconques des trois solides. Déterminer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ à un instant quelconque de la réaction, en fonction de la température T. En déduire qu'on ne peut observer l'équilibre ci-dessus qu'à une seule température T_E que l'on déterminera.
- 3) Que se passe-t-il si $T < T_E$? Si $T > T_E$?

7 Mesure de grandeurs standard

On étudie le système : $2 CuBr_{2(s)} = 2 CuBr_{(s)} + Br_{2(g)}$. Pour cela, on mesure la pression totale à l'équilibre pour deux températures différentes. On trouve :

$$P_1 = 671\text{ Pa à } T_1 = 450\text{ K} \quad \text{et} \quad P_2 = 67\,100\text{ Pa à } T_2 = 550\text{ K}.$$

- 1) En déduire l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ aux températures T_1 et T_2 . Quelles sont les valeurs numériques de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ si on les suppose indépendantes de la température ?
- 2) Dans un récipient vide de volume invariable $V = 10\text{ L}$, maintenu à 550 K, on introduit 0,5 mol de $CuBr_{2(s)}$. Déterminer les quantités de matière à l'équilibre.
- 3) Quel volume faut-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?

8 Réaction en phase gazeuse

On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5 selon l'équation-bilan : $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$.

À 190°C, $K^0 = 0,240$. On introduit à 190°C du pentachlorure de phosphore pur dans une enceinte dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

9 Optimisation d'une réaction

Le méthane CH_4 réagit avec le cétène CH_2CO pour donner la propanone, selon la réaction : $CH_{4(g)} + CH_2CO_{(g)} = CH_3COCH_{3(g)}$.

Données : $\Delta_r H^0 = -80,64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -139,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: grandeurs supposées indépendantes de la température.

- 1) Déterminer la température T_1 pour laquelle $K^0 = 20$.
- 2) On réalise l'équilibre ci-dessus à la température T_1 . Calculer le taux de transformation du cétène à l'équilibre, lorsque celui-ci est obtenu à partir des réactifs en proportions stœchiométriques (n_0 mol de $\text{CH}_4(g)$ et n_0 mol de $\text{CH}_2\text{CO}(g)$), la pression totale étant maintenue à 1,0 bar.

10 Mesure d'une entropie standard

Pour l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(g) = 2 \text{NO}_2(g)$, $K^0(320 \text{ K}) = 0,674$. Sur l'intervalle [300 K ; 320 K], l'enthalpie standard de cette réaction peut être considéré comme constante : $\Delta_r H^0 = 57,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- 1) Déterminer $K^0(300 \text{ K})$.
- 2) En déduire l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction à 300 K.

11 Un équilibre est-il toujours atteint ?

On considère l'équilibre chimique de dissociation du carbonate de calcium :

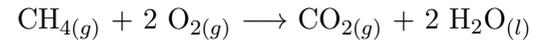


Données : $\Delta_r H^0 = 179 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = 164 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: grandeurs supposées indépendantes de la température.

- 1) Calculer la constante d'équilibre K^0 de cette réaction à 820°C .
- 2) Dans un récipient initialement vide de volume $V = 22,4 \text{ L}$ et maintenu à 820°C , on introduit $n = 0,10$ mol de $\text{CaCO}_3(s)$. Calculer la composition du système dans l'état final.

12 Température de flamme

Déterminer la température de flamme atteinte par la flamme d'un chalumeau utilisant la réaction de combustion du méthane, supposée totale. On opère sous la pression $P^0 = 1,00 \text{ bar}$ à partir de 1,0 mol de $\text{CH}_4(g)$ et de 2,0 mol de $\text{O}_2(g)$, les réactifs étant à la température $T_0 = 298 \text{ K}$. L'équation - bilan de la réaction de combustion est :



avec $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -890 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Les constituants gazeux sont supposés parfaits et la combustion est effectuée de manière monobare ($P_{\text{ext}} = P^0 = 1,00 \text{ bar}$) et adiabatique.

On donne les capacités thermiques molaires à pression constante des différents gaz :

Espèce	$\text{CO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$C_{Pm} \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	37	29	33	75

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau, sous la pression $P^0 = 1 \text{ bar}$:

$$\Delta_{vap}H(\text{H}_2\text{O}) = 40,6.10^3 \text{ J.mol}^{-1} \text{ à } T_{vap} = 373 \text{ K}.$$

Grandeurs standard

13

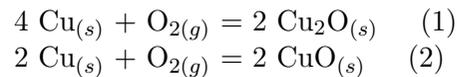
On considère la réaction de dissociation de l'ammoniac selon l'équation - bilan : $2 \text{NH}_3(g) = 3 \text{H}_2(g) + \text{N}_2(g)$. Déterminer $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température T . Application numérique : pour $T = 400 \text{ K}$, calculer $\Delta_r G^0$ ainsi que la constante d'équilibre K^0 .

Données à 298 K

Constituant	NH _{3(g)}	H _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 46,1		
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	192,3	191,5	130,6

14 Combinaisons linéaires de grandeurs standard

À diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard $\Delta_r G^0$ relatives aux réactions (1) et (2) :



Données :

T(K)	300	800
$\Delta_r G_1^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-300	-230
$\Delta_r G_2^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-260	-170

On suppose par ailleurs que $\Delta_r H^0$ et que $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de T pour les deux réactions :

- Déterminer $\Delta_r H_k^0$ et $\Delta_r S_k^0$ ($k = 1, 2$) pour les deux réactions.
- Soit $\text{CuO}_{(s)} + \text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Déterminer $\Delta_r G_3^0(T)$ pour cette réaction.
- Soit $2 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 4 \text{CuO}_{(s)}$. Déterminer $\Delta_r G_4^0(T)$ pour cette réaction.

15 Détermination d'une enthalpie standard

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 25°C à partir des données ci-dessous (enthalpies standards données à 25°C).



Données :

- $9 \text{C}_{(s)} + 2 \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} = 6 \text{CO}_{(g)} + \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ $\Delta_r H^0 = 2\,559 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $1/2 \text{O}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta_r H^0 = -283,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta_r H^0 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $3/2 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{Al}_{(s)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ $\Delta_r H^0 = -1\,676 \text{ kJ.mol}^{-1}$

16

Le sulfate de baryum se décompose par chauffage en oxyde de baryum(II) et en trioxyde de soufre selon l'équation-bilan :



Données à 298 K :

Constituant	BaSO _{4(s)}	BaO _(s)	SO _{3(g)}
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	132	70,5	257
$\Delta_f G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1360	- 525	- 371

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- Calculer $\Delta_r S^0$ et interpréter son signe.
- Calculer $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.