

Ex 1 : variation de fonction d'état:

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : 1 mol de H₂(g) et 1 mol de Cl₂(g) sous T₀ = 298 K et P⁰ = 1 bar.

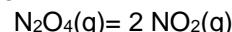
Il se produit la réaction : H₂(g) + Cl₂(g) = 2 HCl(g)
on donne : ΔrH° = -185 kJ.mol⁻¹ et ΔrS° = 20 J.K⁻¹.mol⁻¹

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

1. Calculer la constante d'équilibre K° à 298 K. Que peut-on en déduire pour l'état d'équilibre.
2. Calculer la variation d'enthalpie ΔH du système. Commenter son signe.
3. Exprimer la variation d'enthalpie libre ΔG du système en fonction de ΔrG°, R et T₀. Calculer ΔG.
4. Exprimer S_{créé} en fonction de ΔG et T₀. Calculer S_{créé}.
5. Calculer la variation d'entropie ΔS du système.
6. Commenter les signes de S_{créé} et de ΔS

Ex 2 :

On considère n₀ = 2,00 mol de N₂O₄(g) à T = 298 K et P = 2 bar fixées, qui peut se dissocier en dioxyde d'azote selon la réaction d'équation :



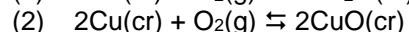
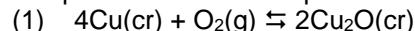
1. Exprimer et calculer ΔrG° à T = 298 K pour l'équilibre ci-contre N₂O₄(g) = 2 NO₂(g). Faire l'application numérique.
2. Exprimer l'enthalpie libre G_{syst} du système chimique étudié, pour un avancement ξ à l'instant t.
3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction ΔrG au même instant t.
4. Tracer le graphe G_{syst} = f(ξ) et le graphe A = g(ξ).
5. Calculer la constante d'équilibre à 25°C et la valeur de K° Vérifier la cohérence du résultat avec les graphes obtenus à la question précédente.
6. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG entre l'état initial et l'état d'équilibre final.

Données : à 298K μ°_{N₂O₄} = +97,9 kJ.mol⁻¹ et μ°_{NO₂} = + 51,3 kJ.mol⁻¹.

On prendra R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Ex 3 : De l'enthalpie libre à l'enthalpie et l'entropie:

A diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard Δ_rG° relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) (Δ_rH° et Δ_rS° sont considérées comme indépendantes de la température T):



1. Déterminer Δ_rH° et Δ_rS° pour ces deux réactions: en déduire les expressions de Δ_rG°(T).

2. On étudie la réaction (3) de médimutation de CuO et Cu en Cu₂O. Ecrire cette réaction. Déterminer Δ_rG₃°(T). Déterminer K₃° en fonction de K₁° et K₂°.

3. Soit la réaction (4): 2Cu₂O(cr) + O₂(g) ⇌ 4CuO(cr)

Déterminer Δ_rG₄°(T). Déterminer K₄° en fonction de K₁° et K₂°.

Données:

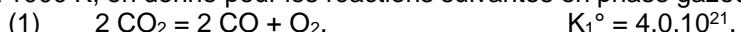
| | | |
|---|------|------|
| T(K) | 300 | 800 |
| Δ _r G ₁ ° (kJ.mol ⁻¹) | -300 | -230 |
| Δ _r G ₂ ° (kJ.mol ⁻¹) | -260 | -170 |

Ex 4 :

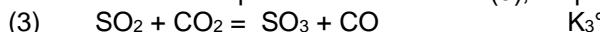
Calculer à 298 K, en utilisant les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre de la réaction de formation de l'eau liquide, dans les conditions où p(H₂) = 0,66 bar et p(O₂) = 0,33 bar. Conclusion ?

Données : ΔfH°(H₂O) = -285,8 kJ.mol⁻¹
Sm_i° (en J.K⁻¹.mol⁻¹) : H₂ : 130,7; O₂ : 205,2, H₂O : 70

Ex 5 : A 1000 K, on donne pour les réactions suivantes en phase gazeuse :



En déduire la constante d'équilibre de la réaction (3), en phase gaz :



Ex 6 :

Dans une enceinte de volume V = 6L maintenu à T₁ = 900 K, initialement vide, on introduit 2 moles de HI gazeux.

Il se produit l'équilibre : 2HI(g) = I₂(g) + H₂(g). La pression en H₂ à l'équilibre vaut P(H₂) = 3,1 bars.

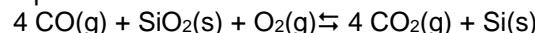
1) Calculer la pression totale, le coefficient de dissociation de HI et la constante d'équilibre K.

2) On introduit dans l'enceinte à la température T₁ constante : 2 moles de HI, 1 mole de H₂ et 1 mole de I₂. Le système est-il à l'équilibre ? Sinon dans quel sens évolue-t-il ? Donner la composition à l'équilibre.

3) Pour T₂ = 769K, la constante d'équilibre vaut K₂ = 2,18.10⁻². Quel est le signe de l'enthalpie standard de réaction ?

Ex 7 : déplacement d'équilibre

On considère l'équilibre suivant :



Chap T-5 : Application du 2nd principe

Calculer le nombre de degré de liberté lorsqu'on part des réactifs seuls en proportions stœchiométriques.

Dans le cas général, déterminer les conditions optimales de cette réaction : T, P, ajout d'un gaz inerte, ajout d'un composé actif.

Données:

| | CO (g) | SiO ₂ (s) | O ₂ (g) | CO ₂ (g) | Si(s) |
|---|--------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|
| Δ _r H° (kJ.mol ⁻¹) | -110,5 | -910,9 | 0 | -393,5 | 0 |

Ex 8 :

On considère l'équilibre de dissociation du pentachlorure de phosphore :



1- Déterminer la variance de ce système :

a. Dans le cas général

b. Dans le cas où seul PCl_5 est introduit dans le générateur

2- déterminer la constante de cet équilibre à 500K

3- On mélange 0.1 mol de Cl_2 , 0.4 mol de PCl_3 et 0.15 mol de PCl_5 à 500K et sous une pression constante de 3.0bar.

a. Dans quel sens évolue l'équilibre.

b. Déterminer la composition à l'équilibre.

4- Donner en justifiant les conditions optimales (T, P, ajout de constituants inactif ou actifs) pour la réalisation de cet équilibre dans le sens direct.

Données:

| | PCl ₅ (g) | Cl ₂ (g) | PCl ₃ (g) |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|
| Δ _r H° (kJ.mol ⁻¹) | -374.9 | 0. | -287.0 |
| S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 364.5 | 223.0 | 311.7 |

Ex 9 :

On considère l'équilibre de synthèse, en phase gazeuse, de l'éthanol, par action de la vapeur d'eau entre 400 et 600 K sur de l'éthylène (ou éthane).

1. Ecrire la réaction de synthèse.

2. L'enthalpie standard de réaction d'une mole d'éthylène à 400 K vaut: $\Delta_rH^\circ(400 \text{ K}) = -42.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

a. On suppose que Δ_rH° est constant entre 400 et 600 K. Etablir l'expression donnant la variation de la constante de vitesse $K^\circ(T)$ de la réaction de synthèse avec la température T, sachant que pour T = 400 K, $K^\circ = 8.6 \cdot 10^{-2}$.

b. Calculer K° à 600 K.

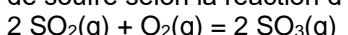
3. On part d'un mélange équimolaire d'éthylène et de vapeur d'eau à une température donnée comprise entre 400 et 600 K.

a. Exprimer le rendement thermodynamique α de la réaction de synthèse en fonction de P et de T.

b. Calculer le rendement de la réaction à 400 K et sous une pression de 100 atm.

Ex 10 :

Le trioxyde de soufre est obtenu industriellement par oxydation du dioxyde de soufre selon la réaction d'équation :



L'expression numérique de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température est :

$$\ln K^\circ(T) = \frac{22160}{T} - 21.55$$

1/ En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction.

Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le procédé contact, la réaction est menée à environ 740 K, en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V_2O_5 .

2/ La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique d'équilibre ?

La synthèse est réalisée à partir d'un mélange gazeux constitué initialement de n_1 mol de dioxyde de soufre, n_1 mol de dioxygène et $4n_1$ mol de diazote, porté à 740 K sous une pression P fixée.

3/ On souhaite obtenir un rendement de 90 % en trioxyde de soufre par rapport au réactif limitant, à l'équilibre. En déduire les quantités de chaque gaz à l'équilibre en fonction de n_1 . Déterminer la pression d'équilibre P_{eq} .

4/ Partant des conditions stœchiométriques (1 mol de O₂ pour 2 mol de SO₂), l'équilibre étant atteint, on ajoute du diazote au mélange, à température et pression fixées. Le rendement est-il augmenté ou diminué ?

*Ex 11 : Conservation de l'oxyde de baryum (équilibre hétérogène)

On considère l'obtention du carbonate de baryum solide, BaCO₃(s), à partir de l'oxyde de baryum solide BaO(s) et du dioxyde de carbone gazeux CO₂(g). Cette réaction donne lieu à un équilibre associé à l'équation : $\text{BaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s})$

1. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.

2. Calculer la variance du système et interpréter.

3. Calculer la constante d'équilibre et la valeur de la pression partielle du CO₂ à l'équilibre, $P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$, à 298 K.

Chap T-5 : Application du 2nd principe

4. La pression partielle du CO₂ dans l'air vaut 3,3.10⁻⁴ bar. Peut-on conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K sans risque qu'il se transforme en carbonate de baryum ?

5. On enferme une mole de BaCO₃ dans un récipient initialement vide de volume variable V, maintenu à une température constante de 298 K.

- a. Prévoir l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur le système chimique.
- b. Donner la courbe représentant l'évolution de la pression dans l'enceinte en fonction du volume V imposé (V évoluant de 0 à ∞). Puis celle de n(CO₂) en fonction de V.

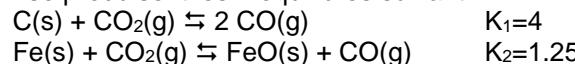
Données : Constante des gaz parfaits R = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

| | BaCO ₃ (s) | BaO (s) | CO ₂ (g) |
|--|-----------------------|---------|---------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) | -1216.7 | -553.7 | -393.5 |
| S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 112.2 | 70.4 | 213.7 |

****Ex 12 :**

A 1020K se produisent les 2 équilibres suivant :



- 1- calculer la variance du système
- 2- calculer les pression partielles de CO et CO₂
- 3- Dans un volume de 20L, à 1020K, on introduit 1 mol de Fe, 1mol de C et 1.2 mol de CO₂. Calculer α et β les avancements des réactions (1) et (2).

Ex 13 : Détermination des paramètres d'activation pour la solvolysé du chlorure de *tert*-butyle dans le solvant eau – propan-2-ol

Merci à Damien Laage, Thomas Zabulon

La constante de vitesse k de la substitution nucléophile entre le chlorure de *tert*-butyle et l'eau dans le mélange eau – propan-2-ol à 80 % d'eau en volume est déterminée par suivi conductimétrique à différentes températures.

| T (°C) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| k / 10 ⁻⁵ s ⁻¹ | 1,51 | 3,04 | 6,77 | 13,6 | 27,5 | 52,9 | 93,3 | 170 |

1. Montrer que le suivi temporel de la conductivité du mélange permet de confirmer que la transformation étudiée est d'ordre 1 par rapport au chlorure de *tert*-butyle et de déterminer la constante de vitesse de la réaction.

La théorie de l'état de transition fournit une expression de la constante de vitesse k d'une réaction d'ordre 1 en solution, en fonction de son enthalpie libre standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

2. À partir des résultats expérimentaux, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard d'activation ($\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger S^\circ$) de la réaction de substitution nucléophile étudiée, supposées indépendantes de la température.

3. Le suivi de la transformation à une température donnée permet-il de déterminer si son mécanisme est plutôt de type S_N1 ou S_N2 ? L'enthalpie et l'entropie standard d'activation donnent-elles des indications sur le mécanisme le plus plausible ?