

Ex 1 : variation de fonction d'état:

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ et 1 mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$ sous $T_0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Il se produit la réaction : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{ HCl}(\text{g})$

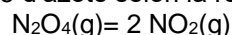
on donne : $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

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

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 $\Delta_r G^\circ$, R et T_0 . Calculer ΔG .
4. Exprimer $S_{\text{créé}}$ en fonction de ΔG et T_0 . Calculer $S_{\text{créé}}$.
5. Calculer la variation d'entropie ΔS du système.
6. Commenter les signes de $S_{\text{créé}}$ et de ΔS

Ex 2 :

On considère $n_0 = 2,00 \text{ mol}$ de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 2 \text{ bar}$ fixées, qui peut se dissocier en dioxyde d'azote selon la réaction d'équation :



1. Exprimer et calculer $\Delta_r G^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$ pour l'équilibre ci-contre $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{ NO}_2(\text{g})$. 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 $\Delta_r G$ au même instant t .
- 4^{PYTHON}. Tracer le graphe $G_{\text{syst}} = f(\xi)$ et le graphe $A = g(\xi)$.
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 298 K $\mu^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} = +97,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\mu^\circ_{\text{NO}_2} = +51,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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

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 $\Delta_r G^\circ$ relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont considérées comme indépendantes de la température T):

- (1) $4\text{Cu}(\text{cr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr})$
- (2) $2\text{Cu}(\text{cr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CuO}(\text{cr})$

1. Déterminer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour ces deux réactions: en déduire les expressions de $\Delta_r G^\circ(T)$.

2. On étudie la réaction (3) de médiamutation de CuO et Cu en Cu_2O . Ecrire cette réaction. Déterminer $\Delta_r G_3^\circ(T)$. Déterminer K_3° en fonction de K_1° et K_2° .

3. Soit la réaction (4): $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{cr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CuO}(\text{cr})$

Déterminer $\Delta_r G_4^\circ(T)$. Déterminer K_4° en fonction de K_1° et K_2° .

Données:

$T(\text{K})$	300	800
$\Delta_r G_1^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-300	-230
$\Delta_r G_2^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-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 $p(\text{H}_2) = 0,66 \text{ bar}$ et $p(\text{O}_2) = 0,33 \text{ bar}$. Conclusion ?

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

S_{m}° (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) : H_2 : 130,7; O_2 : 205,2, H_2O : 70

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

(1) $2 \text{ CO}_2 = 2 \text{ CO} + \text{O}_2$. $K_1^\circ = 4,0.10^{21}$.

(2) $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ SO}_3$. $K_2^\circ = 3,45$.

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

(3) $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 = \text{SO}_3 + \text{CO}$ K_3°

Ex 6 :

Dans une enceinte de volume $V = 6 \text{ L}$ maintenu à $T_1 = 900 \text{ K}$, initialement vide, on introduit 2 moles de HI gazeux.

Il se produit l'équilibre : $2\text{HI}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. La pression en H_2 à l'équilibre vaut $P(\text{H}_2) = 3,1 \text{ bars}$.

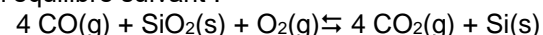
1) Calculer la pression totale, le coefficient de dissociation de HI et la constante d'équilibre K .

2) On introduit dans l'enceinte à la température T_1 constante : 2 moles de HI , 1 mole de H_2 et 1 mole de I_2 . Le système est-il à l'équilibre ? Sinon dans quel sens évolue-t-il ? Donner la composition à l'équilibre.

3) Pour $T_2 = 769 \text{ K}$, la constante d'équilibre vaut $K_2 = 2,18.10^{-2}$. Quel est le signe de l'enthalpie standard de réaction ?

Ex 7 : déplacement d'équilibre

On considère l'équilibre suivant :



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)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5	-910,9	0	-393,5	0

Ex 8 :

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



- Déterminer la variance de ce système :
 - Dans le cas général
 - Dans le cas où seul PCl₅ est introduit dans le générateur
- déterminer la constante de cet équilibre à 500K
- On mélange 0.1 mol de Cl₂, 0.4 mol de PCl₃ et 0.15 mol de PCl₅ à 500K et sous une pression constante de 3.0bar.
 - Dans quel sens évolue l'équilibre.
 - Déterminer la composition à l'équilibre.
- 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)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-374.9	0.	-287.0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	364.5	223.0	311.7

Ex 9 :

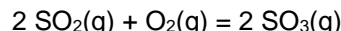
On considère l'équilibre de synthèse, en phase gazeuse, de l'éthanol, par action de la vapeur d'eau entre 400 et 600 K sur de l'éthylène (ou éthène).

- Ecrire la réaction de synthèse.
- L'enthalpie standard de réaction d'une mole d'éthylène à 400 K vaut: $\Delta_r H^\circ$ (400 K) = -42.7 kJ.mol⁻¹
 - On suppose que $\Delta_r H^\circ$ 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, $K^\circ = 8.6 \cdot 10^{-2}$.
 - Calculer K° à 600 K.
- On part d'un mélange équimolaire d'éthylène et de vapeur d'eau à une température donnée comprise entre 400 et 600 K.

- Exprimer le rendement thermodynamique α de la réaction de synthèse en fonction de P et de T.
- 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 V₂O₅.

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 : **BaO(s) + CO₂(g) = BaCO₃(s)**

- Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.
- Calculer la variance du système et interpréter.
- 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.

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.

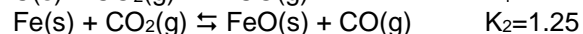
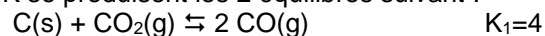
Données : Constante des gaz parfaits R = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹

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

	BaCO ₃ (s)	BaO (s)	CO ₂ (g)
Δ _f H° (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
<i>k</i> / 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 Δ[‡]G° :

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

2. À partir des résultats expérimentaux, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard d'activation (Δ[‡]H° et Δ[‡]S°) 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 ?