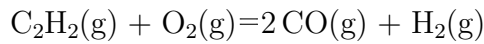


Exercices de colle - Thermodynamique chimique

1 Température de flamme

La flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique résulte de la combustion de l'acétylène $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ dans du dioxygène pur (pas de diazote). Cette réaction permet d'atteindre des températures très élevées et trouve son application dans les opérations de soudage et d'oxycoupage. L'exothermicité de la transformation est telle que les produits de combustion $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sont totalement dissociés en $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$. On modélise la transformation par la réaction suivante.



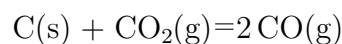
1. Calculer l'enthalpie standard de réaction, montrer que la transformation est exothermique.
2. On introduit à l'état initial $n_1 = 1.0$ mol d'acétylène et $n_2 = 2.0$ mol de dioxygène à la température $T_I = 300$ K. La transformation est totale. Déterminer les quantités de matière des différentes espèces à l'état final.
3. On suppose que cette réaction se fait de manière monobare et adiabatique. Calculer la température finale atteinte par le système, cette température est appelée température de flamme. Pour cela, suivre la démarche du cours en décomposant la transformation totale en deux transformations, l'une isotherme et l'autre à composition constante. Bien justifier toutes les étapes de calcul.

Données :

- $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 226.7$ kJ/mol et $\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110.5$ kJ/mol
- $C_p(\text{CO}(\text{g})) = 29.14$ J/K/mol ; $C_p(\text{H}_2(\text{g})) = 28.82$ J/K/mol ; $C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 29.36$ J/K/mol ; $C_p(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 43.93$ J/K/mol.

2 Evolution et équilibre

Dans les fourneaux utilisés en métallurgie, les transformations physico-chimiques sont nombreuses. Étudions l'une d'entre elles, ci-dessous.

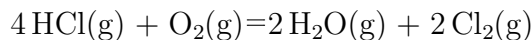


A l'état initial, on mélange à $T = 1273$ K et sous une pression totale $P = 3$ bar, 0.05 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, 0.01 mol de $\text{CO}(\text{g})$ et 0.05 mol de $\text{C}(\text{s})$. La constante d'équilibre à la température T vaut $K^\circ(1273\text{K}) = 1,70$.

1. Calculer les titres molaires du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone à l'état initial.
2. Calculer le quotient réactionnel à l'état initial. Dans quel sens va évoluer le système ?
3. Déterminer l'avancement à l'équilibre, puis la composition du mélange à l'équilibre.
4. Prévoir, à l'aide de la loi de Le Chatelier, dans quel sens sera déplacé l'équilibre suite à une augmentation de pression (la température étant maintenue constante).
5. L'enthalpie standard de réaction de cette réaction est $\Delta_r H^0 = 173$ kJ/mol. Commenter son signe.
6. Prévoir, à l'aide de la loi de Le Chatelier, dans quel sens sera déplacé l'équilibre suite à une augmentation de température (la pression étant maintenue constante).

3 Réaction de Deacon

La production de dichlore est actuellement assurée essentiellement par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Cependant, dans le cas où on souhaite valoriser le chlorure d'hydrogène obtenu comme sous produit dans des synthèses organiques, on utilise la réaction de Deacon :



1. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Interpréter les signes obtenus.
2. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham).
3. Calculer la constante d'équilibre à la température de 750 K.
4. Indiquer et justifier à l'aide de la loi de Le Chatelier dans quel sens évolue cet équilibre, si :
 - a. on augmente la température, la pression étant maintenue constante.
 - b. on augmente la pression, la température étant maintenue constante.
5. Indiquer et justifier par le calcul dans quel sens évolue cet équilibre, si :
 - a. on augmente la température, la pression étant maintenue constante. On donne la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1)$$

- b. on augmente la pression, la température étant maintenue constante. On utilisera notamment la dépendance de Q_r avec la pression P .

	$\text{HCl}(g)$	$\text{Cl}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) \text{ kJ.mol}^{-1}$	-92,34	0	0	-241,94
$\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}) \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	186,77	223,06	205,1	188,82