

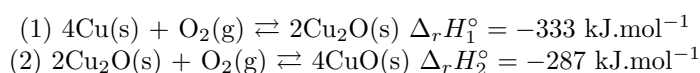
Travaux dirigés du chapitre : 4.1 Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique

Partie : 4. Transformations chimiques de la matière

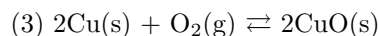
1 Grandeurs de réaction

1.1 Combinaison de réaction

Soient les réactions entre le cuivre, le dioxygène et l'oxyde de cuivre (I) :



1. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^\circ$ de la réaction d'équation :



2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

1.2 Réduction d'un oxyde de fer

L'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$ est réduite en magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ par le monoxyde de carbone.

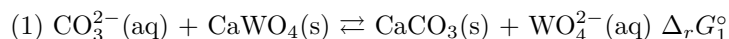
- Écrire la réaction pour une mole de CO(g) .
- A partir des données thermochimiques, calculer les grandeurs standards de réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction à 298 K. Commenter le signe de l'enthalpie standard de réaction.
- Déterminer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 500 K avec l'hypothèse d'Ellingham.

Données :

	$\text{CO}_2\text{(g)}$	CO(g)	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en kJ.mol^{-1}	-394	-111	-823	-1121
$S_m^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	214	198	90	146

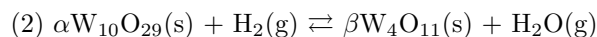
1.3 Composés du tungstène

1. Le traitement aqueux du tungstate de calcium repose sur la réaction :



Calculer les valeurs des enthalpie et entropie standard de la réaction (1), à partir des données. Ces deux grandeurs de réaction sont supposées indépendantes de la température.

2. La réduction de l'oxyde de tungstène $\text{W}_{10}\text{O}_{29}\text{(s)}$ peut être réalisée en voie sèche par le dihydrogène selon la réaction



- Déterminer les valeurs de α et β
- Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ(T)$ de la réaction en fonction de la température, puis les valeurs de $\Delta_r H_2^\circ$ et $\Delta_r S_2^\circ$. Commenter.

Données :

T en °C	175	200	250
$\Delta_r G_1^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-0,71	-1,41	-2,67

- $\frac{10}{3} \text{W}_4\text{O}_{11}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{4}{3} \text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{s})$ $\Delta_r G_a^\circ = -668,24 + 307,32 \cdot 10^{-3} T$ (kJ.mol⁻¹)
- $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_r G_b^\circ = -495,84 + 111,94 \cdot 10^{-3} T$ (kJ.mol⁻¹)

1.4 Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions

On admet la relation $pK_a = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT \ln(10)}$. L'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température. On prendra $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- A l'aide des valeurs du tableau, donner, avec deux chiffres significatifs, les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $T\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ relatives à la réaction entre l'acide trichloroacétique et l'eau.

Valeurs relatives à $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ à 25 °C

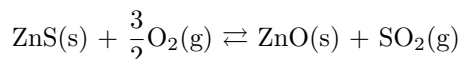
Acide AH	pK_a	$\Delta_r G^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$T\Delta_r S^\circ$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
CH ₃ COOH	4,76	27	-0,4	-28	-94
Cl-CH ₂ COOH	2,86	16	-4,6	-21	-70
Cl ₃ CCOOH	0,65	?	6,3	?	?

- Pour les acides acétique et 2-chloroacétique, comparer les contributions relatives de $\Delta_r H^\circ$ et $T\Delta_r S^\circ$ dans le calcul du pK_a à 25 °C. En serait-il de même à température plus élevée ?
 - Parmi les trois valeurs de pK_a du tableau, laquelle dépend le plus de la température ? Calculer sa variation ΔpK_a pour une élévation de température de 1,0 °C, et en déduire le nombre de décimale que l'on peut afficher pour une valeur de pK_a lorsque la température est donnée au degré près.

2 Effets thermiques

2.1 Métallurgie du zinc par voie sèche

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc (ou "blende") $\text{ZnS}(\text{s})$ en oxyde de zinc $\text{ZnO}(\text{s})$, puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermodynamiques de chacune de ces deux étapes. Le "grillage" de la blende consiste à la transformer en présence d'air, à une température de 1350 K, selon l'équation bilan :



- A l'aide des données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à $T = 298 \text{ K}$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2. On cherche à déterminer si cette réaction peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si la chaleur de réaction produite est suffisante pour porter le mélange réactionnel de 298 K à 1350 K. On suppose dans un premier temps que la blende utilisée est pure. On fait réagir 1 mole de blende avec la quantité d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en $O_2(g)$ et 0,8 en $N_2(g)$) appropriée pour que $ZnS(s)$ et $O_2(g)$ soient en proportions stœchiométriques; on considère que la transformation impliquée est isobare, à la pression $P^\circ = 1$ bar, et adiabatique. Calculer, dans ces conditions, la température T_f atteinte par le mélange réactionnel (on pourra utiliser un cycle thermodynamique que l'on explicitera). Que peut-on en conclure sur le caractère auto-entretenu de la réaction de grillage ?
3. En fait la blende utilisée n'est pas pure; le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice $SiO_2(s)$, que l'on considère comme seule impureté présente.
 - (a) Calculer, pour 1 mole de $ZnS(s)$, le nombre de moles maximal n de $SiO_2(s)$ dans le minerai pour que la réaction de grillage soit auto-entretenue.
 - (b) En déduire la fraction massique minimale w du minerai en $ZnS(s)$ pour que la réaction de grillage soit auto-entretenue.

Données :

	$ZnS(s)$	$O_2(g)$	$ZnO(s)$	$SO_2(g)$	$N_2(g)$	$SiO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ en kJ.mol^{-1}	-202,9	0	-348	-296,9	0	
C_p° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	58,05		51,64	51,10	30,65	72,50
Masse molaire en g.mol^{-1}	97,44					60,08

2.2 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 °C; une fiole jaugée de 200 mL; une burette graduée de 25 mL, un agitateur en verre.

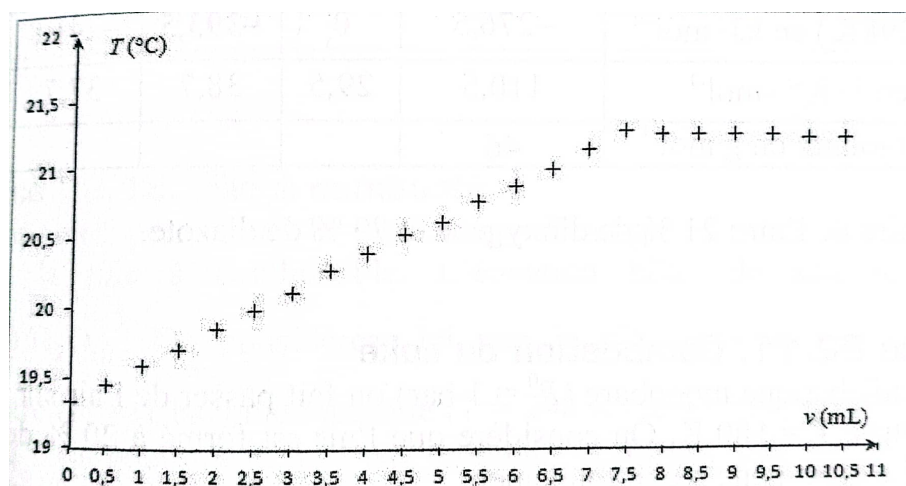
Produits : solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 4,00 \text{ mol.L}^{-1}$; solution d'acide chlorhydrique de concentration c_a inconnue.

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 d'hydroxyde de sodium 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 (volume versé, température).

Données :

	Solutions aqueuses	$H^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$
$C_{p,v}^\circ$ en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{L}^{-1}$	4,18	
$\Delta_r H^\circ$ en kJ.mol^{-1}		-56,2

On obtient la courbe ci-après.



1. On suppose que le système réactif acide + base versée évolue à enthalpie constante. Justifier cette hypothèse.
2. La réaction $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est totale. Déterminer l'avancement ξ de cette réaction en fonction du volume v_b 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_1 .
3. Déterminer la température T du mélange final après agitation, avant l'équivalence, en fonction de T_i , v_b , v_a , c_b et de la capacité volumique à pression constante $C_{p,v}^\circ$. Justifier l'allure de la première partie de la courbe.
4. Comment évolue la température après l'équivalence? En déduire le volume de base versé à l'équivalence $v_{b,eq}$ puis la concentration c_a de l'acide chlorhydrique.

2.3 Combustion de l'éthanol

1. Écrire l'équation bilan de la réaction (1) de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.
2. Calculer l'enthalpie standard à 25 °C de la réaction (1), $\Delta_r H_1^\circ(25^\circ\text{C})$. Commenter.
3. On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, le transfert thermique libéré, à 25 °C et 1 bar, lors de la réaction de combustion, quand l'eau est formée à l'état vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en kJ.kg^{-1} d'éthanol consommé.
4. Un brûleur est alimenté à pression constante ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) et à 25 °C par 4 moles d'éthanol liquide et par 100 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.
 - (a) Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.
 - (b) Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.
 - (c) En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_s des gaz sortant du brûleur.

Données :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en kJ.mol^{-1}	-276,5	0	-393,5	-241,8	0
C_p° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	110,5	29,5	38,7	37,7	30,65
Masse molaire en g.mol^{-1}	46				

Composition molaire de l'air : 21 % de dioxygène et 79 % de diazote.

2.4 Combustion du coke

Dans un réacteur adiabatique monobare ($P^\circ = 1$ bar) on fait passer de l'air sur du coke (carbone pur), à la température $T = 500$ K. On considère que l'air est formé à 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote. Le dioxygène réagit totalement.

1. Déterminer la température des gaz sortant en considérant les capacités thermiques suivantes : $C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 28 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 44 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
2. Déterminer la température des gaz sortants si l'on tient compte de la dépendance en température des capacités thermiques, selon : $C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = 28 + 4,2 \cdot 10^{-3} T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 44 + 9,0 \cdot 10^{-3} T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Commenter.

Données :

	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ(500 \text{ K})$ en kJ.mol^{-1}	-393

2.5 Réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium

1. Écrire l'équation bilan de la réduction d'une mole d'oxyde de chrome (III), $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, par l'aluminium, sachant qu'il y a formation d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$. L'enthalpie standard de cette réaction à 300 K est $\Delta_r H^\circ = -560 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
2. On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome (III) et 1,80 mol d'aluminium, à 300 K. On amorce la réaction, qui est alors instantanée et totale.
 - (a) Quelle est la quantité de chrome obtenue ?
 - (b) On suppose que l'enthalpie dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?
 - (c) Sachant que la densité de l'alumine liquide est nettement inférieure à celle du chrome liquide, pourquoi est-il intéressant, industriellement, d'obtenir le chrome et l'alumine à l'état liquide ?

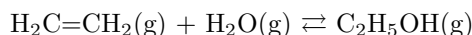
Données :

	Chrome (liq et sol)	Alumine (liq et sol)
$C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	40	120
$T_{fus}(\text{°C})$	1910	2050
$\Delta_{fus} H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	20	110

3 Évolution et optimisation d'une réaction chimique

3.1 Synthèse de l'éthanol

Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène de bilan :



1. Calculer l'enthalpie libre de réaction du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar.
On donne la relation $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$, en déduire $K^\circ(400 \text{ K})$
2. Conclure sur l'évolution du système.

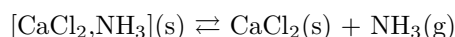
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre à pression et composition fixées ?

On donne, à 298 K, les grandeurs molaires de formation suivantes :

Composé	$\Delta_f H_i^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_i° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
H ₂ C=CH ₂ (g)	52,3	220
H ₂ O(g)	-241,8	189
C ₂ H ₅ OH(g)	-235,1	283

3.2 Dissociation d'un complexe solide

Tous les gaz seront supposés parfait. On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide :



1. Expliciter la constante d'équilibre en fonction de la pression en ammoniac à l'équilibre P_{eq} .
On donne les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction, supposées indépendantes de la température :

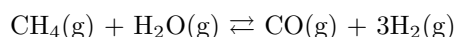
$$\Delta_r H^\circ = 78 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 161 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ était-il prévisible ? La dissociation est-elle favorisée par une hausse ou une baisse de température ?

2. Dans un réacteur initialement vide, on introduit 0,1 mol du complexe solide. La température T est fixée à 500 K et la pression P à 1 bar.
 - (a) L'équilibre chimique est-il atteint ?
 - (b) Quel est l'état final du système ?

3.3 Reformage du méthane

Les combustibles renferment des produits sulfurés. Une première opération de désulfuration est réalisée à 400 K sur le méthane : à la sortie de cette unité de traitement, le mélange gazeux équimolaire en H₂O et CH₄ est porté à la température de 1223 K sous une pression constante de 10 bar, en présence de catalyseur de nickel. L'équation-bilan de cette réaction s'écrit



A 1223 K, on donne $K^\circ = 10,5.10^3$.

Il est possible de calculer l'enthalpie et l'entropie standard de cette réaction : $\Delta_r H^\circ = 191,8 + 46,6.10^{-3}T$ (kJ.mol⁻¹) et $\Delta_r S^\circ = -50,8 + 46,6 \ln T$ (J.mol⁻¹.K⁻¹).

1. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. Calculer sa valeur à 1223 K.
2. Partant du mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau (obtenue à la fin de l'opération de désulfuration), exprimer les pressions partielles des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de ξ , l'avancement de la réaction à un instant t quelconque et de la pression P .
3. Montrer que le quotient de la réaction à t s'écrit $Q_r = \frac{\alpha \xi^4}{(1 - \xi^2)^2}$.
4. Pour la suite, on utilisera $\alpha = 675$. Calculer ξ à l'équilibre ainsi que les valeurs des différentes pressions partielles dans les conditions de l'opération de reformage.

3.4 Synthèse de l'ammoniac

3.4.1 Étude de la synthèse de l'ammoniac

Soit la réaction bilan $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. On donne l'enthalpie libre standard de réaction du système à 700 K : $\Delta_r G^\circ(700 \text{ K}) = 46,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On donne la constante d'équilibre K° à 700 K : $K^\circ = 3,3 \cdot 10^{-4}$. Le système initial est constitué d'un mélange stœchiométrique des réactifs et du produit, sous une pression totale $P = 10 \text{ bar}$.

1. Comment évolue le système chimique ?

3.4.2 Température d'inversion

On considère la même réaction bilan $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$.

1. En vous servant des données thermodynamiques fournies ci après,
 - (a) Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 25 °C.
 - (b) Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C. Proposer une interprétation physique du signe de $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$.
 - (c) En déduire l'expression de l'enthalpie libre de réaction standard $\Delta_r G^\circ$, en considérant l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction comme indépendantes de la température (approximation d'Ellingham).
2. On définit la température d'inversion T_i telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ et de sorte que pour $T = T_i$, $K^\circ(T_i) = 1$. Calculer la température d'inversion de l'équilibre étudié. Proposer un sens physique à cette température.
3. On donne la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C et à 450 °C : $K^\circ(298 \text{ K}) = 69.10^4$ et $K^\circ(723 \text{ K}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$. A laquelle de ces températures est-il préférable de réaliser la synthèse de l'ammoniac ?
4. Industriellement, la synthèse est réalisée à 450 °C. Pourquoi ce choix final ?

Composé	$\Delta_f H_i^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_i° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
NH ₃ (g)	-46,2	192,5
H ₂ (g)	0	130,6
N ₂ (g)	0	191,5

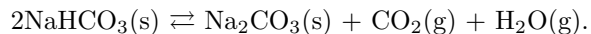
3.5 Corrosion du nickel

La réaction de corrosion (ou d'oxydation) du nickel est donnée par l'équation suivante : $2\text{Ni}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NiO}(\text{s})$ avec $\Delta_r G^\circ = -490 + 0,19T$ (kJ.mol⁻¹)

1. Donner l'expression de la constante de réaction à l'équilibre en fonction de la pression partielle en oxygène à l'équilibre $P_{\text{O}_2,eq}$. Donner de même l'expression du quotient de réaction en fonction de la pression partielle en oxygène P_{O_2} .
2. Étudier le sens d'évolution de la réaction en comparant $P_{\text{O}_2,eq}$ à P_{O_2} .
3. A 300 K, l'application numérique donne $P_{\text{O}_2,eq} = 4 \cdot 10^{-76} \text{ bar}$. Quelle est l'évolution attendue pour un barreau de nickel exposé dans ces conditions à l'air ?
4. Ce phénomène n'est pas observé : proposer une explication.

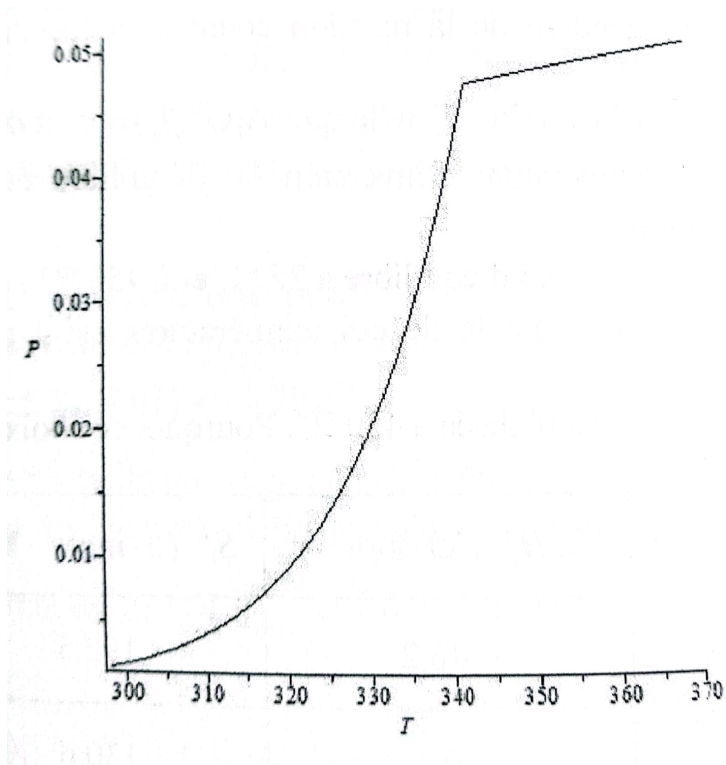
3.6 Décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium

L'hydrogénocarbonate de sodium peut se dissocier selon la réaction suivante :



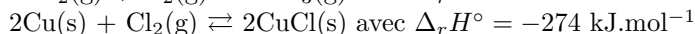
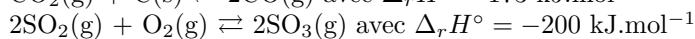
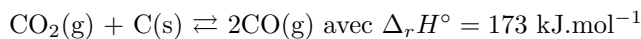
1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction, supposée indépendante de la température.
2. La constante d'équilibre vaut $4,9 \cdot 10^{-7}$ à une température de 298 K. Calculer la constante à 350 K.
3. Dans une enceinte de volume constant $V = 30,0$ L, initialement vide, on introduit $n = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$. Quand l'équilibre est atteint, calculer la pression totale dans l'enceinte à une température de 298 K ainsi que les quantités de matières des différents composés. Que vaut alors l'enthalpie libre de réaction du système ?
4. Le volume est maintenu constant à 30,0 L. On augmente régulièrement la température jusqu'à 370 K. On relève la pression totale en fonction de la température. La courbe obtenue est donnée ci-dessous (température en kelvin et pression en bar).
 - (a) Interpréter l'allure de la courbe en précisant l'état du système dans les deux domaines.
 - (b) Donner les expressions littérales des équations des deux parties de la courbe. Dans quels cas l'équilibre est-il ou non maintenu ? Relier ces cas aux deux parties de la courbe.

Composé	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_i^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-950,8	-1130,7	-393,5	-241,8



3.7 Rupture ou déplacement d'équilibre ?

1. Pour chacun des équilibres chimiques précisés ci-dessous, prévoir la conséquence d'une augmentation de température ou de pression. On précisera les cas où une rupture d'équilibre peut être possible.



3.8 Formation du méthanol

La réduction par le dihydrogène du dioxyde de carbone conduit au méthanol selon l'équation $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec $\Delta_r H^\circ = -59 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour optimiser cette synthèse, doit-on :

1. Se placer à haute ou basse température ?
2. Se placer à haute ou basse pression ?
3. Introduire du diazote à température et à volume constants ?
4. Introduire du dihydrogène à température et à pression constantes ?

3.9 Dismutation de l'oxyde cuivreux

Soit l'équilibre hétérogène $4\text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ pour lequel on suppose que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température.

1. (a) Montrer que la pression $\text{O}_2(\text{g})$ à l'équilibre est fixée par la valeur de la température.
(b) Qu'en est-il si initialement le système ne contient que l'espèce $\text{CuO}(\text{s})$?
2. Aux deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre P_1 et P_2 suivantes :

$T_1 = 1223 \text{ K}$	$P_1 = 4660 \text{ Pa}$
$T_2 = 1323 \text{ K}$	$P_2 = 29610 \text{ Pa}$

On donne de plus $\Delta_r G^\circ(T_1) = 31177 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ(T_2) = 13387 \text{ J.mol}^{-1}$. En déduire les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$.

3. Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à la température $T_3 = 1273 \text{ K}$, on place 0,1 mol de $\text{CuO}(\text{s})$, 0,01 mol de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et n mol de dioxygène.

On donne $K^\circ = 0,120$ et $P_3 = 0,12 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Prévoir le sens d'évolution ainsi que la composition du système dans son état final pour :

- (a) $n = 0,01 \text{ mol}$
- (b) $n = 0,02 \text{ mol}$

4. A partir de l'équilibre obtenu à la question 3.a, on augmente la température de 1 K : dans quel sens le système évolue-t-il ?
5. A partir de l'équilibre obtenu à la question 3.a, on ajoute 10^{-3} mol de $\text{CuO}(\text{s})$ dans le milieu, tous les autres paramètres étant maintenus constants : dans quel sens le système évolue-t-il ? Quel est l'état final du système ?

3.10 Synthèse du trioxyde de soufre

On étudie l'équilibre $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$. On fixe la température à $T = 730 \text{ K}$ pour laquelle $K^\circ(730 \text{ K}) = 1,4 \cdot 10^4$.

1. On souhaite obtenir un rendement de 90% à partir d'un mélange initial composé de 0,05 mol de dioxygène, 0,05 mol de dioxyde de soufre et 0,40 mol de diazote. Quelle doit être la valeur de la pression P ?
2. Comment évolue le rendement lorsqu'on augmente la pression, tout en maintenant la température constante ?
3. Calculer alors le rendement de la synthèse à la pression de 1,0 bar et à la température de 730 K, ce qui représente les conditions utilisées en industrie.

3.11 Décomposition de $\text{UH}_3(\text{s})$

On étudie l'équilibre $\text{UH}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{U}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$. La pression en dihydrogène gazeux est donnée par la relation $\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right) = 57,81 - \frac{14640}{T} - 5,65 \ln T$ pour $450 \leq T \leq 715 \text{ K}$.

1. Calculer la constante d'équilibre obtenue pour une température $T = 700 \text{ K}$.
2. Dans une enceinte vide de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit $n_{10} = 0,010 \text{ mol}$ de $\text{H}_2(\text{g})$ et $n_{20} = 1,0 \text{ mol}$ de $\text{UH}_3(\text{s})$, la température étant maintenue à 700 K. Déterminer la composition du système dans son état final.
3. Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute sans variation de volume ni de température une quantité $n_{30} = 0,1 \text{ mol}$ de $\text{UH}_3(\text{s})$? De $\text{U}(\text{s})$?
4. Dans une enceinte vide de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit 1,0 mol de $\text{U}(\text{s})$ puis progressivement du dihydrogène, la température étant maintenue à 700 K. Tracer l'allure de la courbe $P = f(n_{\text{H}_2})$, n_{H_2} étant la quantité totale de H_2 introduit. Préciser les coordonnées des points particuliers.

3.12 Cas de deux équilibres simultanés

On considère un récipient de volume fixé, à température fixée, siège des deux équilibres simultanés suivants : (1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ de constante d'équilibre K_1° et (2) $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ de constante d'équilibre K_2° .

Que se passe-t-il si on ajoute dans le système :

1. du carbone $\text{C}(\text{s})$?
2. du monoxyde de carbone $\text{CO}(\text{g})$?

3.13 Cas de deux équilibres successifs

A 800°C , la réduction de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ par $\text{H}_2(\text{g})$ met en jeu deux réactions : (1) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ associée à $K_1^\circ = 3,22$ et (2) $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ associée à $K_2^\circ = 0,63$.

1. Ces deux équilibres peuvent-ils être simultanés ?
2. Dans un réacteur de volume $V = 40 \text{ L}$ maintenu à la température $T = 800^\circ\text{C}$, on introduit 4 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et n mol de $\text{H}_2(\text{g})$. Étudier et tracer $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = f(n)$.