

ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET THERMOCHEMIE

----- Enthalpies standard -----

1. Déterminer les enthalpies standard de formation de Cl_{aq}^- et Na_{aq}^+ à 298 K sachant que des mesures expérimentales permettent d'attribuer à la réaction $\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^- = \text{HCl}_{\text{gaz}}$ une enthalpie standard de $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De même, pour la réaction $\text{Na}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^- = \text{NaCl}_{\text{s}}$ on obtient $\Delta_r H_{298}^\circ = -4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par ailleurs, $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{\text{gaz}}) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{\text{s}}) = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Un gaz de haut-fourneau contenant 20% de CO, 10% de CO₂ et 70% de N₂ brûle dans un four avec une quantité juste suffisante d'air (CO s'oxyde en CO₂; l'air contient 20% de O₂ et 80% de N₂). Les gaz pénètrent dans le four à 600°C et en sortent à 1050°C. Calculer la température maximale de flamme et l'énergie thermique fournie au four par m³ de gaz sortant sous la pression atmosphérique.

En $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393$ $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110$

En $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $C_{Pm}(\text{N}_2) = 33$ $C_{Pm}(\text{O}_2) = 36$ $C_{Pm}(\text{CO}_2) = 52$ $C_{Pm}(\text{CO}) = 34$

----- Applications directes de la loi d'action de masse en phase vapeur -----

3. On fait réagir 3 moles de CO₂ et 7 moles de H₂. À l'équilibre $x_{\text{CO}} = 0,15$. Quelle est la composition (fractions molaires) de l'état d'équilibre si on part d'un mélange équimolaire de CO₂ et H₂? On suppose que la température est la même au cours des deux expériences et que la seule réaction qui a lieu conduit à la formation de CO et H₂O. (Toutes les espèces chimiques sont gazeuses)

4. À une certaine température et sous une pression constante de 1 bar, on réalise, en mélangeant 4 volumes d'air (composé à 20% de O₂ et 80% de N₂) et un volume de gaz chlorhydrique HCl, la réaction produisant H₂O et Cl₂. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre sachant que, lorsque l'équilibre est atteint, la pression partielle du dioxygène est double de celle du dichlore?

5. À 450°C, la réaction de synthèse de NH₃: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 8 \times 10^{-5}$. Déterminer la composition (fractions molaires) à l'équilibre d'un mélange constitué initialement d'une partie de N₂ pour 4 parties de H₂ lorsqu'on l'a maintenu à 450°C sous une pression de 300 bars.

----- Modification de l'avancement d'une réaction chimique en phase vapeur -----

6. À une température de 200°C, le taux de dissociation de PCl₅ pur est 0,5 sous une pression de 1 atm.

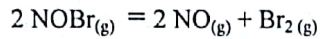


a. Quel quantité de Cl₂ faut-il ajouter à 1 mole d'atomes de phosphore pour que 70% de ce phosphore soit oxydé au degré maximal (PCl₅) sous P = 1 atm (On suppose qu'il ne reste plus d'élément phosphore sous forme P)?

b. En supposant qu'on utilise 2,5 moles de Cl₂, sous quelle pression faut-il opérer pour obtenir le même résultat?

7. Lorsqu'on porte le mélange $1 \text{ SO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$ à 800 K et 1 bar , on obtient SO_3 avec un rendement (pourcentage de SO_2 ayant réagi) de $89,3\%$. En déduire la constante de l'équilibre $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ SO}_3$. Calculer le rendement qui serait obtenu en partant d'un mélange équimolaire de SO_2 et O_2 . Pouvaient-on prévoir sans calcul si ce nouveau rendement serait supérieur ou inférieur au premier ?

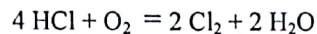
8. Pour la dissociation de NOBr la constante d'équilibre est égale à 10^{-2} à 25°C .



a. Calculer le taux de dissociation (de NOBr pur) α_0 à l'équilibre sous $P = 1 \text{ bar}$.

b. On introduit NOBr dans un ballon indéformable. La pression initiale est 1 bar et on maintient la température à 25°C . Calculer le nouveau coefficient de dissociation α_1 . Pouvaient-on prévoir le signe de $\alpha_1 - \alpha_0$?

9. Sous une pression $P = 1 \text{ bar}$, on mélange 4 moles de HCl et 1 mole d' O_2 qui réagissent suivant le bilan :



Les 4 composés sont gazeux à la température à laquelle on réalise l'expérience.

a. Calculer la constante d'équilibre sachant qu'on obtient à l'équilibre $0,8$ moles de Cl_2 .

b. On introduit dans le mélange x moles d' O_2 . Il apparaît alors $2y$ moles supplémentaires de Cl_2 (P et T restent constants et $x \ll 1$). Calculer y en fonction de x .

Indication : on note $n_1, n_2, n_3, n_4, n_{\text{tot}}$ les quantités de matière des différentes espèces ainsi que la quantité de matière totale. Écrire l'équation reliant ces quantités et caractérisant l'équilibre. Exprimer la différentielle logarithmique de cette expression. Exprimer les variations de ces quantités en fonction de x et y . Assimiler les variations aux différentielles pour conclure.

----- Équilibres éventuellement rompu -----

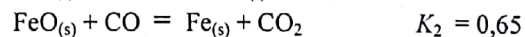
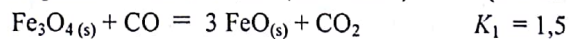
Vendredi
 10. Pour l'équilibre $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO} = 3 \text{ FeO}(s) + \text{CO}_2$ la constante vaut 1 à 625°C et 2 à 800°C . On mélange $1/4$ mole Fe_3O_4 , $1/2$ mole FeO , $5/4$ mole CO_2 et $5/4$ mole CO .

a. Que se passe-t-il à 625°C ?

b. On chauffe le système jusqu'à 800°C . Déterminer l'état final du système.

----- Équilibres multiples -----

11. Dans un récipient de 2 L on place à 1000 K Fe_3O_4 (10^{-2} mol) et CO ($2 \times 10^{-2} \text{ mol}$).



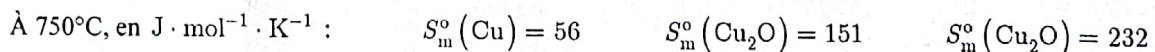
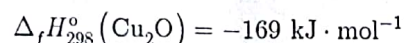
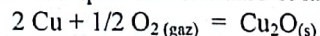
Quel est l'état final du système ?

----- Enthalpies libres standard -----

12. Le pH de l'eau pure est 7 à 25°C . Le calculer à 30°C .



13. Calculer à la température de 1200°C l'enthalpie libre standard et la constante de la réaction :



Le cuivre se liquéfie à 1083°C ; l'enthalpie de changement d'état correspondante étant $L = 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.