

5 Questions de cours

- 1) Définir l'état standard et l'état standard de référence d'un constituant chimique.
- 2) Définir l'enthalpie molaire partielle standard du constituant A_i d'un mélange de N constituants. Donner l'identité d'Euler pour l'enthalpie. Relier la variation d'enthalpie d'un mélange de N constituants à la capacité thermique molaire standard à pression constante de chacun des constituants.
- 3) Définir l'enthalpie standard de réaction (on donnera deux expressions).
- 4) Définir l'enthalpie standard de formation. Donner la valeur de l'enthalpie standard de formation de corps simples.
- 5) Donner la loi de Hess. Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?
- 6) Comment peut-on relier le transfert thermique qui s'effectue lors d'une réaction chimique à l'enthalpie standard de réaction lors d'une transformation isotherme et isobare ? Que peut-on dire si la transformation est adiabatique et isobare ? Comment qualifier une réaction chimique en fonction du signe de son enthalpie standard de réaction ?
- 7) Définir la constante d'équilibre d'une réaction chimique. La relier au quotient de réaction.
- 8) Donner l'activité d'un gaz parfait, d'une phase condensée dans un mélange, du solvant et des solutés d'une solution aqueuse.
- 9) Soit un système (3) combinaison des équations-bilans des équilibres (1) et (2) selon $(3) = q \times (1) + r \times (2)$. Comment relier les constantes d'équilibres de chacune des réactions ?
- 10) Donner la relation isobare de Van't Hoff. Si l'enthalpie standard de réaction est constante, l'intégrer entre deux températures T_1 et T_2 . Qu'appelle-t-on température d'inversion ?
- 11) Que nous dit le principe de modération de Le Chatelier ?
- 12) Donner la loi de Van't Hoff et l'expliquer.
- 13) Donner la loi de Le Chatelier et l'expliquer.

6 Exercices

6.1 Application du premier principe à la transformation chimique

6.1.1 Avancement final de réaction

Soit la synthèse de l'eau : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

Cette réaction est quasi-totale à 1000°C.

- 1) On part à l'état initial d'un mélange équimolaire de dihydrogène et de dioxygène. En déduire l'avancement final de réaction ξ_f .
- 2) Même question si l'on part d'un mélange équimolaire de dihydrogène et d'air.

6.1.2 Enthalpie de formation de CO

Déterminer l'enthalpie standard de formation du monoxyde de carbone à 25°C connaissant :

- l'enthalpie standard de formation du dioxyde de carbone : $\Delta_f H^0(CO_{2(g)}) = -393,5 kJ.mol^{-1}$
- l'enthalpie standard de combustion du monoxyde de carbone : $\Delta_c H^0 = -283,0 kJ.mol^{-1}$

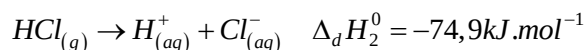
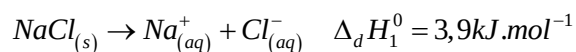
6.1.3 Enthalpie de formation de Na^+ et Cl^-

Déterminer les enthalpies standard de formation des ions Na^+ et Cl^- en solution aqueuse à 25°C connaissant :

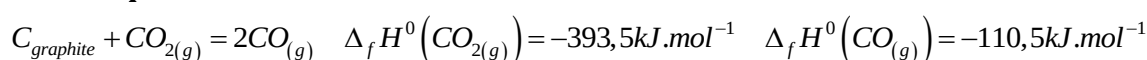
- les enthalpies standard de formation des corps purs :

$$\Delta_f H^0(NaCl_{(s)}) = -411,2 kJ.mol^{-1} \quad \Delta_f H^0(HCl_{(g)}) = -92,3 kJ.mol^{-1}$$

- les enthalpies standard de dissolution en solution aqueuse :



6.1.4 Équilibre de Boudouard



Calculer pour l'équilibre de Boudouard (sens 1) l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0$

Préciser son caractère exo ou endothermique.

6.1.5 Synthèse de l'eau

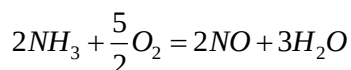
Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25°C, sous pression atmosphérique, selon la réaction explosive :



Donnée : $M(H_2O) = 18 g.mol^{-1}$

6.1.6 Température initiale et température de flamme

On considère la réaction en phase gazeuse sous pression constante de 10^5 Pa :



On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique. On donne son enthalpie standard à 300 K : $\Delta_r H^0(300K) = -460,2 kJ.mol^{-1}$. La réaction est supposée totale.

On introduit à la température T_1 , inférieur à 300 K, 2 moles d'ammoniac, 2,5 moles de dioxygène et 10 moles de diazote (composition de l'air).

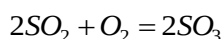
Calculer T_1 pour que la température finale soit de 1300 K. On suppose que la réaction rapide a lieu à 300 K.

Données :

	O_2, N_2, NO	H_2O	NH_3
Capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ en $J.mol^{-1}.K^{-1}$	27,2	34,3	28

6.1.7 A propos de l'acide sulfurique : loi de Hess et température de flamme

Une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène de l'air. Cette réaction se fait vers $T = 700 K$ sous une pression de 1 bar :



Données à 298 K:

	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$	$N_{2(g)}$
--	-------------	------------	-------------	------------

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-297	0	-396	0
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^0$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	39,9	29,4	50,7	29,1

1) Calculer à 298 K l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ (298) .

Pour les questions suivantes, on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2) On part de 10 moles de SO_2 , 10 moles de O_2 , 40 moles de N_2 . $AT = 700 \text{ K}$, on obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 . Donner l'avancement de la réaction et la composition du système à l'équilibre.

3) En supposant que la réaction se déroule dans un réacteur monobare adiabatique, déterminer la température finale du système.

6.1.8 Décomposition de l'hydrazine (e3aMP 2015)

Aujourd'hui, l'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux : $3\text{N}_2\text{H}_{4(l)} \rightarrow 4\text{NH}_{3(g)} + \text{N}_{2(g)}$

1) Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.

2) Déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^0$ de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.

3) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

4) Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{\text{N}_2\text{H}_4}$, $\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}$, V_0 et $\Delta_r H^0$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1\text{L}$.

5) En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie $E = 24\text{MJ}$) d'un satellite sur son orbite.

Données : à 298 K

	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{N}_2\text{H}_{4(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}	-46,2	50,6

6.2 Equilibres chimiques

6.2.1 Dissociation du pentachlorure de phosphore

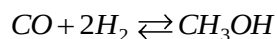
On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5 , selon l'équation-bilan :



A 190°C , $K^0 = 0,240$ pour cet équilibre. A 190°C , du pentachlorure de phosphore est introduit pur dans une enceinte, dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

6.2.2 Synthèse du méthanol

Soit la réaction, en phase gazeuse, de synthèse du méthanol :



La réaction se fait à $T = 309^\circ\text{C}$, sous $P = 167\text{bar}$, à partir d'une mole de CO et de deux moles de dihydrogène. Etablir l'expression donnant la constante d'équilibre si $\xi_{eq} = 0,50\text{ mol}$.

6.2.3 Variation de la constante d'équilibre avec la température

On a l'équilibre : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K^0(320\text{K}) = 0,674$

Sur l'intervalle $[300\text{K}; 320\text{K}]$, l'enthalpie standard de cette réaction peut être considérée comme constante : $\Delta_r H^0 = 57,0\text{ kJ.mol}^{-1}$

Déterminer $K^0(300\text{K})$.

6.2.4 Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre pour différentes températures :

$T(\text{K})$	700	800	900	1000	1200
K^0	0,003	0,03	0,77	12,2	760

1) En faisant une hypothèse raisonnable, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard. Calculer la température d'inversion.

2) On appelle taux de conversion α du méthane la proportion de méthane transformé à l'équilibre. Etablir la relation entre α , T et P si l'on part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau.

Application numérique à $T = 1000\text{K}$ et $P = 10\text{bar}$

6.2.5 Prévision du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène : $4\text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

On donne K^0 supposé indépendant de T : $K^0 = 0,1218$

Dans un récipient de volume $V = 10\text{L}$, maintenu à $T = 1273\text{K}$, on place : 0,1 mol de CuO , 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2 .

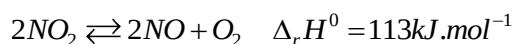
1) Calculer numériquement le quotient réactionnel Q_r dans les 2 cas suivants : $n = 0,01$ et $n = 0,02$.

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.

2) Déterminer dans les deux cas ξ_e puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

6.2.6 Influence de T et P

1) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux :



2) A 97°C , le taux de dissociation α de NO_2 est de 1% sous $P = 1\text{bar}$. Calculer K^0 . Pour quelle pression, à 27°C , a-t-on un taux de dissociation de 99% ? Pour quelle température, sous $P = 1\text{bar}$, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?