

Exercices

Thermochimie du second principe

Questions de cours

- Démontrer que pour une transformation isobare isotherme d'un système fermé, l'enthalpie libre décroît au cours de l'évolution spontanée et devient minimale à l'équilibre.
- Rappeler les expressions des différentielles dX des fonctions d'état ($X = U, H, G$) pour un système siège d'une transformation chimique. Définir le potentiel chimique et l'affinité chimique.
- Établir le lien entre l'affinité chimique et l'entropie créée par le système, dans le cas où la transformation chimique est la seule source d'irréversibilité. En déduire la condition d'évolution spontanée et d'équilibre chimique. Comment est modifiée cette expression en présence d'un travail utile δW_u ?
- Exprimer l'affinité chimique en fonction du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre thermodynamique. Commenter. De quoi dépendent Q et K^0 ?
- Exprimer K^0 en fonction de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.
- Donner l'allure de la courbe $G = f(\xi)$ dans les cas suivants : réaction équilibrée, réaction très exergonique, réaction très endergonique, réaction totale.

Exercice n° 1 : Dissociation de NH_4^+ en solution aqueuse

- Calculer le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ à 25 °C.
- En déduire le taux de dissociation de NH_4^+ dans l'eau à 25 °C, la concentration initiale étant $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On réalisera une approximation qui sera précisée.
- Calculer le pH de la solution.
- Comment évolue le taux de dissociation de NH_4^+ avec la température ?

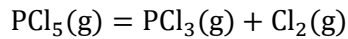
	NH_4^+	NH_3	H^+
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 132,5	- 80,3	0
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

Exercice n° 2 : Dissociation du pentachlorure de phosphore à l'état gazeux

Données : masses molaires

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g. mol}^{-1}, M_{\text{P}} = 31,0 \text{ g. mol}^{-1}, M_{\text{air}} = 29 \text{ g. mol}^{-1}$$

Sous l'action de la chaleur, le pentachlorure de phosphore se dissocie en dichlore et en trichlorure de phosphore. La transformation peut être modélisée par l'équation de réaction :



À l'état initial, le seul gaz présent est le pentachlorure de phosphore.

À la température $T = 500 \text{ K}$ et sous $P = P^0$, la densité par rapport à l'air du mélange gazeux obtenu quand l'équilibre est réalisé vaut 4,62.

1. Dresser un bilan de matière en fonction du taux de dissociation de PCl_5 noté α .
2. Montrer que $M_{\text{air}} = 29 \text{ g. mol}^{-1}$. Établir l'expression de la densité du mélange à l'équilibre en fonction de M_{PCl_5} , M_{air} et α .
3. Calculer le taux de dissociation de $\text{PCl}_5(\text{g})$ à l'équilibre dans ces conditions de température et de pression.
4. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction en fonction de α_{eq} puis donner sa valeur numérique.
5. Déterminer le taux de dissociation du pentachlorure de phosphore à la même température, mais sous une pression de 0,2 bar.
6. Quelle est la composition du mélange gazeux obtenu sous $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ et à 500 K, lorsqu'on part d'un mélange contenant 0,50 mol de PCl_5 et 0,50 mol de PCl_3 .
7. Calculer la variation d'enthalpie libre et l'entropie créée par cette transformation chimique.

Exercice n° 3 : Évolution d'un équilibre hétérogène

L'utilisation des tables de données thermodynamiques est autorisée.

Soit l'équilibre hétérogène $4 \text{ CuO}(\text{s}) = 2 \text{ Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ pour lequel on donne à 1273 K :

- $\Delta_r H^\circ(1273 \text{ K}) = 248,75 \text{ kJ. mol}^{-1}$;
- $\Delta_r S^\circ(1273 \text{ K}) = 177,9 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

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_0 mol de $\text{O}_2(\text{g})$. On considère deux cas :

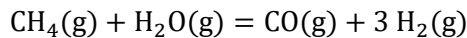
- a. $n_0 = 0,01 \text{ mol}$
- b. $n_0 = 0,02 \text{ mol}$

Dans chaque cas, prévoir le sens d'évolution du système et déterminer les quantités de matière des différents constituants à l'état final. Indiquer si l'état final est un état d'équilibre.

Votre démarche devra être détaillée.

Exercice n° 4 : Conversion du méthane

On étudie la réaction de conversion du méthane à $T = 1000 \text{ K}$ et $P = 10 \text{ bar}$:



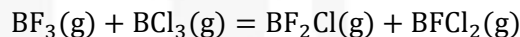
On détermine, par une étude expérimentale, la constante d'équilibre thermodynamique à différentes températures.

T (K)	700	800	900	1 000	1 200
$K^0(T)$	0,003	0,03	0,77	12,2	760

- À l'aide d'une approximation qui sera précisée, déterminer les grandeurs standard de réaction. Calculer la température d'inversion.
- Dans le cas où l'on part d'un mélange stoechiométrique, établir la relation entre le taux de conversion α du méthane à l'équilibre, la constante d'équilibre $K^0(T)$ et la pression P . Calculer α dans les conditions de la réaction.

Exercice n° 5 : Courbe $G = f(\xi)$ – Équilibre de la réaction de BF_3 sur BCl_3

Soit, à 298 K et sous 1 bar , la réaction en phase gazeuse du trifluorure de bore BF_3 sur le trichlorure de bore BCl_3 d'équation :



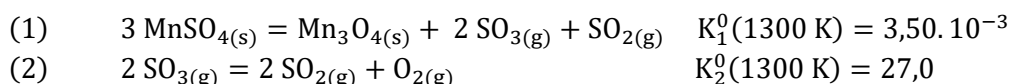
L'équilibre est atteint relativement rapidement (en environ 30 minutes). Les gaz sont considérés parfaits.

- Donner l'expression de l'enthalpie libre $G(\xi)$ du système obtenu à partir d'une quantité initiale $n_0 = 1,00 \text{ mol}$ de trifluorure de bore et d'une quantité initiale $n_0 = 1,00 \text{ mol}$ de trichlorure de bore en fonction de l'avancement ξ de la réaction.
- Étudier la fonction $G(\xi)$ et en déduire l'avancement à l'état final. Commenter.
- Représenter les variations de $G(\xi) - n_0[\mu^0(\text{BF}_3) + \mu^0(\text{BCl}_3)]$. Commenter.

Donnée : Enthalpie libre standard de la réaction : $\Delta_r G^0 = 1,59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice n° 6 : Équilibres simultanés

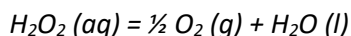
À 1300 K , une quantité de $0,10 \text{ mol}$ de sulfate de manganèse est enfermée dans un réacteur, initialement vide, de volume constant $V = 10,0 \text{ L}$. On considère les deux équilibres ci-dessous :



- Établir le système d'équations permettant de déterminer les pressions partielles à l'état d'équilibre.
- La résolution de ces équations nous donne : $P_{\text{SO}_{2,\text{eq}}} = 0,738 \text{ bar}$; $P_{\text{O}_{2,\text{eq}}} = 0,235 \text{ bar}$; $P_{\text{SO}_{3,\text{eq}}} = 0,069 \text{ bar}$. Déterminer la pression totale et la composition du système à l'équilibre.

Exercice n° 7 : Décomposition de l'eau oxygénée (d'après e3a)

On s'intéresse désormais à la réaction spontanée de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) selon l'équation :



Cette réaction est quantitative mais très lente.

Elle peut être accélérée par le dioxyde de manganèse MnO_2 .

Le dioxyde de manganèse solide a des applications aussi bien ancestrales (les peintures rupestres de Lascaux) que contemporaines car utilisé comme oxydant dans la pile Leclanché (pile alcaline). Lorsqu'une pincée de ce solide est utilisée pour la décomposition de l'eau oxygénée concentrée, une réaction assez vive, avec dégagement de dioxygène accompagné de fortes vapeurs, se produit et sert d'effet de scène dans les films fantastiques.

On réalise la décomposition catalysée d'une quantité connue de H_2O_2 dans un calorimètre pour obtenir expérimentalement la valeur de l'enthalpie standard de la réaction.

Dans un premier temps, on détermine expérimentalement la capacité thermique du calorimètre, grâce à la méthode des mélanges :

- une masse $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau est placée dans le calorimètre, et après équilibre thermique, on mesure une température $T_1 = 20,8 \text{ }^\circ\text{C}$;
- on ajoute alors une masse $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau à $T_2 = 28,9 \text{ }^\circ\text{C}$ et on mesure, après agitation une température finale $T_3 = 23,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre vide.

Dans un second temps, on verse dans le calorimètre, un volume $V = 500 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à la concentration molaire $C = 9,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Après équilibre thermique on relève une température $T_i = 22,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

On ajoute alors une masse $m = 20,0 \text{ g}$ de dioxyde de manganèse MnO_2 (pris à la même température) à la date $t = 0$.

On relève la température toutes les minutes : celle-ci atteint une valeur maximale $T_f = 24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ avant de décroître lentement.

On supposera que la solution aqueuse d'eau oxygénée a une masse volumique et une capacité calorifique massique égales à celles de l'eau ; on négligera de plus les pertes thermiques dues au dégagement gazeux de dioxygène.

2. À l'aide des résultats de l'expérience décrite ci-avant, déterminer la valeur expérimentale de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

3. Comparer à la valeur théorique calculée avec les valeurs des enthalpies standard de formation.

4. Déterminer la valeur théorique de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. Quelle justification donner au signe de cette variation ?

5. Dédire des résultats précédents la valeur théorique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction à 298 K .

6. En déduire la valeur à 298 K de la constante d'équilibre K° de la réaction. Le résultat justifie-t-il le terme "quantitative" utilisé en introduction ci-dessus.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales

Numéros atomiques : Z (Mn) = 25 ; Z(O) : 8

Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : M(Mn) : 54,9 ; M(O) : 16,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard absolue S° à 298K en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	- 285,8	69,9
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	-187,4	109,6
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	205

Capacités thermiques massiques à pression constante en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$:

$c_p (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) : 4,18$

$c_p (\text{MnO}_2(\text{s})) : 0,75$

Données électrochimiques : Potentiels standard

$E^\circ (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$

$E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

$E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$

$E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$

$E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,3 \text{ V}$

[Correction en vidéo](#)



Exercice n° 8 : Loi de l'ébulliométrie

Lorsqu'on considère un solvant contenant un soluté, on a remarqué que la température d'ébullition du solvant avec le soluté était plus haute que la température d'ébullition du solvant seul.

On des objectifs de cet exercice est d'établir la loi de l'ébulliométrie énoncée ci-dessous.

Loi de l'ébulliométrie : L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.

Soit une solution diluée d'un soluté B (non volatil et de fraction molaire x_B dans la phase liquide) dans un solvant A sous $P = 1$ bar. On note T_{vap} la température standard de vaporisation du solvant et $\Delta_{\text{vap}}H^0$ son enthalpie standard de vaporisation.

1. Rappeler et établir la relation de Van't Hoff.
2. Pour l'équilibre de vaporisation du solvant A, établir la relation entre la constante d'équilibre K° et sa fraction molaire x_A dans la phase liquide.
3. En faisant une approximation qui sera précisée, déduire des deux questions précédentes que la température T d'ébullition de la solution sous 1 bar suit la loi de l'ébulliométrie :

$$T - T_{\text{vap}} = C \cdot x_B$$

Où C est une constante ne dépendant que des propriétés du solvant.

4. Une solution de 3,795 g de soufre dans 100 g de CS_2 ($T_{\text{vap}} = 46,3$ °C ; $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 25,1$ kJ.mol⁻¹) bout à 46,67 °C sous 1 bar. Quelle est la formule de la molécule de soufre (sous la forme S_n) en solution dans CS_2 ?
Masses molaires : $M_S = 32$ g.mol⁻¹ ; $M_C = 12$ g.mol⁻¹
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹

[Correction en vidéo](#)

