

Exercices de THERMOCHIMIE

Yann Marquant

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	2
REVISIONS	3
EXERCICE 1 ANNEE B L'HEMOGLOBINE, LE DIOXYGENE, LE MONOXYDE DE CARBONE. AVRIL 2003	3
EXERCICE 2 ANNEE A SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ETHANOL. JUIN 1997	4
POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITES	5
EXERCICE 3 ANNEE A ET B VARIATION DU POTENTIEL CHIMIQUE AVEC LA PRESSION DECEMBRE 1994	5
EXERCICE 4 ANNEE A ET B STABILITE THERMODYNAMIQUE DES COMPOSES DU CARBONE DECEMBRE 1997	5
EXERCICE 5 ANNEE B ACTIVITE DE L'EAU PURE LIQUIDE MARS 2000	6
EXERCICE 6 ANNEE B L'ELEVATION EBULLIOMETRIQUE MAI 2011	6
EXERCICE 7 GRANDEURS D'ECART A L'IDEALITE DECEMBRE 1995	7
EXERCICE 8 COEFFICIENT DE FUGACITE. FUGACITE D'UN GAZ REEL DECEMBRE 1993	8
EXERCICE 9 LA PRESSION OSMOTIQUE DECEMBRE 1992	8
EXERCICE 10 ANNEE A ET B DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE. DECEMBRE 1996	9
EXERCICE 11 ANNEE A ET B ACTIVITE - COEFFICIENT D'ACTIVITE D'UNE SOLUTION REELLE FEVRIER 2005	10
EXERCICE 12 ANNEE B I LA SOLUBILITE JUIN 2011	11
DIAGRAMME DE PHASES.....	12
EXERCICE 13 ANNEE A ET B DIAGRAMME D'EQUILIBRE ISOBARE DES MELANGES DE DIOXYGENE ET DE DIAZOTE: JUIN 1994.....	12
EXERCICE 14 ANNEE A DISTILLATION D'UN VIN. AVRIL 2004	13
EXERCICE 15 ANNEE B II L'ACIDE NITRIQUE MAI 2011	14
EXERCICE 16 ÉTUDE DU DIAGRAMME BINAIRE LIQUIDE-VAPEUR EAU-ANILINE. SEPTEMBRE 1999	17
EXERCICE 17 ÉQUILIBRES BINAIRES LIQUIDE-SOLIDE 2010.	18
EQUILIBRES ET DEPLACEMENTS.....	20
EXERCICE 18 ANNEE A ET B SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC. JUIN 1996.....	20
EXERCICE 19 ANNEE A PRODUCTION DE NOIR DE CARBONE. AVRIL 1998.....	21
EXERCICE 20 ANNEE B SYNTHÈSE DE L'ACIDE SULFURIQUE JUIN 1998	22
EXERCICE 21 ANNEE A ET B CONVERSION DU METHANE DECEMBRE 2000	23
EXERCICE 22 ANNEE A ET B DISSOCIATION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE. AVRIL 1994.....	24
EXERCICE 23 ANNEE B DISSOLUTION D'UN GAZ LE DIOXYDE DE CARBONE. SEPTEMBRE 2001.....	24
EXERCICE 24 CONDITIONS DE PRECIPITATION DU TARTRE. JUIN 2002.....	25
EXERCICE 25 DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE. JUIN 2008.....	26
EXERCICE 26 ANNEE B L'EQUILIBRE DE BOUDOUARD JUIN 2011	27

REVISIONS

Exercice 1 Année B L'hémoglobine, le dioxygène, le monoxyde de carbone. Avril 2003

La concentration molaire en dioxygène dissous O_{2d} dans le sang est proportionnelle à la pression P_{O_2} de dioxygène gazeux en équilibre avec le sang. Le sang sera considéré comme une solution aqueuse. Les espèces dissoutes auront un caractère idéal.

$$[O_{2d}] = k * P_{O_2}$$

L'oxygène dissous se combine avec l'hémoglobine Hb des globules rouges pour donner l'oxyhémoglobine Hb O_2 suivant la réaction équilibrée 1:



dont la constante d'équilibre à 37 °C est symbolisée par K_1 .

1) Exprimez K_1

2) Donner la valeur de ν_{Hb} (coefficient stœchiométrique algébrique de l'Hémoglobine).

n_0 est la quantité de matière initiale en Hémoglobine

n est la quantité de matière en Hémoglobine à l'instant t

V est le volume du sang

3) Formuler l'avancement ξ de la réaction en utilisant les données de l'énoncé.

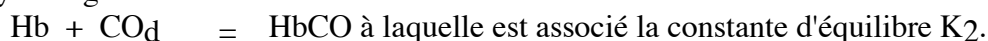
Le taux d'avancement τ est le rapport entre la quantité de matière ayant réagi et la quantité de matière initiale.

4) Donner τ en fonction de ξ (en utilisant le symbolisme de l'énoncé).

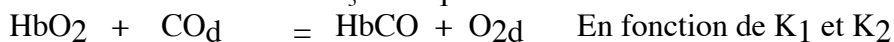
5) Exprimez la valeur de τ_{eq} (taux d'avancement à l'équilibre) en fonction de P_{O_2} notamment.

6) Tracer sommairement le graphe de τ_{eq} en fonction de P_{O_2} , on admettra qu'à une pression de 0,2 bar en dioxygène la quasi totalité de l'Hémoglobine est transformée.

Le monoxyde de carbone dissous CO_d se combine avec l'Hémoglobine des globules rouges pour donner la carboxyhémoglobine suivant la réaction 2 :



7) Exprimer à 37° C la constante K_3 de l'équilibre 3:



On donne $K = 210$

8) Donnez l'enthalpie libre standard de la réaction 3

9) Que pensez vous de la valeur de l'entropie standard de la réaction 3 ? justifiez

10) Estimez Enthalpie standard de la réaction 3.

11) Quelle est l'influence sur l'équilibre 3 d'une augmentation de température ? (sans démonstration)

12) Quelle est l'influence sur l'équilibre 3 d'une diminution de pression ? (sans démonstration)

On admettra que la concentration en monoxyde de carbone dissous est proportionnelle à la pression P_{CO} du monoxyde de carbone gazeux en équilibre avec le sang avec le même coefficient de proportionnalité k que pour l'oxygène dissous.

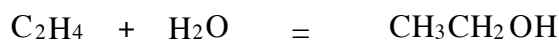
13) Dans un environnement gazeux habituel, calculer la pression partielle en monoxyde de carbone P_{CO} qui conduit à une diminution de 80% de la concentration en oxyhémoglobine.

14) Quelle(s) méthode(s) physico chimique(s) envisageriez-vous pour traiter un empoisonnement au monoxyde de carbone ?

Exercice 2 Année A Synthèse industrielle de l'éthanol. Juin 1997

On supposera que les gaz ont un comportement de gaz parfait.

L'éthanol est en partie synthétisé par l'hydratation de l'éthène en phase gazeuse à 300°C, sous une pression constante de 70 bar, en présence d'un catalyseur acide comme l'acide phosphorique, adsorbé sur un support solide:



- 1) Définir le terme adsorbé.
- 2) Calculez la valeur de l'enthalpie standard, de l'entropie standard et de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.
- 3) Calculez la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 300°C.
- 4) Quelle est l'influence de la température et de la pression sur la position de cet équilibre? Commentez en justifiant les conditions choisies industriellement.
- 5) Dans les conditions industrielles, on introduit 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène. Définir l'avancement, ξ de la réaction et calculez sa valeur ξ_e à l'équilibre.
- 6) On ajoute 1 mole d'eau à température et pression constante au mélange à l'équilibre obtenu lors de l'opération décrite à la question 5.
Calculez l'affinité chimique A du système avant que la réaction chimique n'évolue ; conclure.
- 7) Définir le rendement de la réaction en faisant apparaître la notion d'avancement. Calculez ce rendement dans les conditions du 5).
- 8) On part d'un mélange d'une mole d'éthène et de n mole d'eau à 300°C et sous 70 bar. Quel rendement peut on espérer en présence d'un très large excès d'eau; commentez le résultat.

Données :

Grandeurs thermodynamiques déterminées à 298 K et supposées indépendantes de la température:

gaz	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CH ₃ CH ₂ OH	-235,1	282,7
H ₂ O	-241,8	188,7
C ₂ H ₄	52,3	219,5

Masse molaire en g.mol⁻¹: C; 12,0 O; 16,0

Constante des gaz parfaits: R= 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITES**Exercice 3 Année A et B Variation du potentiel chimique avec la pression Décembre 1994**

1/ Définissez la variation du potentiel chimique d'un corps pur par rapport à la pression à température T constante.

Donnez l'unité du potentiel chimique

Est ce une grandeur intensive ou extensive ?

2/ Donnez le volume molaire V_m (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) à $T = 300 \text{ K}$ Pression 1 bar

a/ du fer,

b/ de l'eau,

c/ d'un gaz parfait

3/ Dans le cas des phases condensées, on estime que le volume molaire ne dépend pas de la pression: Exprimer à l'aide de la question 1/ le potentiel chimique d'un corps pur solide ou liquide

On notera P° la pression de référence égale à 1 bar

4/ La température est fixée à 300 K, en se référant à la pression de référence, calculez la variation de potentiel chimique lorsque la pression est de 10 bar pour:

a/ le fer

b/ l'eau

c/ un gaz parfait (dans ce cas, l'expression du potentiel chimique sera admise sans démonstration)

5/ Que peut-on en déduire quant à l'expression généralement admise pour le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée?

Données

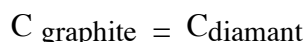
$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$M_{\text{Fe}} = 55,84 \text{ g mol}^{-1}$

à 300 K, la masse volumique du fer est $7,86 \cdot 10^3 \text{ kg /m}^3$

Exercice 4 Année A et B Stabilité thermodynamique des composés du carbone Décembre 1997

On s'intéresse à l'équilibre :



$\Delta\mu^\circ = \mu^\circ_{\text{diam}} - \mu^\circ_{\text{graphite}} = 2874,162 \text{ USI à } 298 \text{ K}$

1) Précisez l'unité de $\Delta\mu^\circ$

2) Que signifie le symbole $^\circ$

On rappelle qu'à l'équilibre $\mu_{\text{diam}} = \mu_{\text{graphite}}$

3) Rappeler la variation du potentiel chimique d'un corps pur avec la Pression

4) Établir l'expression du potentiel chimique de chacune des deux variétés de carbone

5) Déterminez la variété de carbone stable à 298 K, sous 1 bar.

6) Justifier l'état de référence du carbone solide choisi . Peut-il exister à 298 K sous 1 bar une infime fraction, de diamant en équilibre avec le carbone graphite ?

Le volume molaire du graphite est $V_g = 5,31. \text{ cm}^3. \text{ mol}^{-1}$.

Le volume molaire du diamant est $V_d = 3,416. \text{ cm}^3. \text{ mol}^{-1}$.

à 298K supposés indépendants de la pression

7) Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour rendre possible la formation du carbone diamant ?

8) Dans les conditions habituelles de température et de pression, Le carbone-diamant existe et est apparemment stable : Pourquoi ?

Exercice 5 Année B Activité de l'eau pure liquide Mars 2000

On s'intéresse au potentiel chimique du constituant H_2O pur en phase liquide, à température constante de 99°C .

1) Rappeler l'expression de la différentielle du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression.

la pression est fixée à 1 bar, le volume molaire de l'eau liquide à 99°C est de $18,8 \text{ cm}^3. \text{ mol}^{-1}$.

On désire exprimer le potentiel chimique de l'eau pure liquide de la façon suivante:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + R.T.\ln(a)$$

2) Exprimez l'activité "a" .

3) A 99°C , que vaut "a" sous 100 bar, si le volume molaire est considéré comme constant.

4) En réalité le volume molaire dépend de la pression, on donne $\chi_T = 49.10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, la compressibilité isotherme de l'eau à 99°C :

$$\chi_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\delta V_m}{\delta P} \right)_T \text{ considérée constante dans l'écart de pression envisagé. En intégrant montrez que}$$

le volume molaire est donné par la relation :

$$V_m = V_m^0 \left[1 - \chi_T \cdot (P - P^0) \right]$$

5) En réalisant l'application numérique sur V_m , dites si vous jugiez utile une correction de la valeur de a calculée au 2)

DONNÉE: Constante des gaz parfaits $8,31 \text{ J.K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$

Exercice 6 Année B L'élévation ébulliométrique mai 2011

1) Sans démonstration, donnez l'expression de la variation du potentiel chimique avec la pression à température constante.

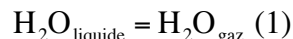
2) Exprimez le potentiel chimique de l'eau liquide pure, en fonction de la température T (et éventuellement de la pression P).

3) Que devient ce potentiel chimique si on ajoute un soluté, la solution sera considérée comme idéale. Vous définirez le ou les paramètres introduit (s)

4) Dans le cas général, en fonction de la notion de potentiel chimique définir la variation d'enthalpie libre standard de réaction.

Dans la suite du problème, la pression sera fixée à un bar, on supposera que 1 bar est égal à une atmosphère, les gaz sont parfaits.

On s'intéresse dans un premier temps à la transformation 1 :



5) Montrer en utilisant la notion de variance que la température de l'équilibre est fixée. Donnez sa valeur notée T_{eq} .

6) Exprimez l'affinité chimique de la réaction (1), à quelle condition l'équilibre est-il réalisé ?

7) En déduire, la variation d'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction 1. Discutez son signe.

On donne l'enthalpie standard de la réaction 1, à toutes températures :

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 41000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Au système $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ et $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$ en équilibre on ajoute du chlorure de sodium. Le chlorure de sodium est miscible dans l'eau liquide mais quasiment pas volatil.

8) Exprimez le potentiel chimique de l'eau liquide en faisant apparaître la fraction molaire du chlorure de sodium noté x_{NaCl} , la solution sera toujours considérée comme idéale.

9) Exprimez la température $T'_{\text{eq}1}$ à équilibre du mélange ainsi réalisé,

10) Cette température est elle supérieure, inférieure ou égale à $T_{\text{eq}1}$? justifiez bien sur

Masses molaires :

$$\text{Cl} : 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{Na} : 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{O} : 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{C} : 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{H} : 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 7 Grandeurs d'écart à l'idéalité Décembre 1995

1/ Définissez le potentiel chimique μ_i d'un constituant i d'un mélange liquide en se rapportant à une dérivé partielle de G enthalpie libre du mélange

2/ Donnez dans le cas d'un mélange idéal liquide l'expression de μ_i

3/ Exprimez l'enthalpie libre G_{id} d'un mélange binaire idéal constitué de n_1 moles de liquide 1 et de n_2 moles de liquide 2

Dans la suite, le mélange liquide ne sera plus idéal, la pression sera de 1 bar

4/ Soit G l'enthalpie libre du mélange réel liquide on écrit qu'on écrit

$$G = G_{\text{id}} + G_{\text{ec}} \quad \text{où } G_{\text{ec}} \text{ représente l'écart à l'idéalité de la fonction } G$$

On pose alors $\mu_i = \mu_i^\circ + R\cdot T \cdot \ln a_i$ avec $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

Exprimez $\ln \gamma_i$ en fonction notamment d'une dérivé partielle de G_{ec}

L'enthalpie libre d'un mélange binaire non idéal s'écrit:

$$G = n_1 \left(\mu_1^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right) + n_2 \left(\mu_2^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right) + A(T) \cdot R \cdot T \left(\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

avec $A(T) = 1,71 - 0,004 \cdot T$ dans le domaine de $280 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$

5/ Quelle est l'unité de $A(T)$

6/ Déterminez dans ce cas G_{ec}

7/ En déduire $\ln \gamma_1$ et $\ln \gamma_2$ en fonction des fraction molaires x_2 et x_1

8/ A T constante quelconque

Tracez de deux couleurs différentes l'allure des courbes correspondantes sur le même graphique

9/ Exprimez g_{ec} l'enthalpie libre molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

10/ Exprimez s_{ec} l'entropie molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

11/ Exprimez h_{ec} l'enthalpie molaire d'écart

$$\text{Application numérique } x_1 = 0,4 \quad T = 40^\circ\text{C}$$

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 8 Coefficient de fugacité. fugacité d'un gaz réel Décembre 1993

Un gaz réel est décrit par l'équation d'état suivante:

$$P(V - b) = RT$$

Avec V , le volume molaire du gaz

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\text{et } b = 4,3210^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

1) Rappelez la différentielle de l'enthalpie libre d'un système fermé sans réaction chimique.

A température constante:

En établissant que le potentiel chimique du gaz réel pur peut se mettre sous la forme $\mu(T, P) = \mu^0(T) + R.T.\ln(f/P^0)$ avec $f = \gamma.P$.

2) Définissez $\mu^0(T)$.

3) Explicitez γ .

4) Donnez $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma$ et $\lim_{P \rightarrow \infty} \gamma$

5) Qualitativement en respectant les résultats du 4).

a) Tracez la courbe $\mu(T, P) = f(\ln(f/P^0))$

b) Puis sur le même graphique de couleur différente, tracez $\mu(T, P) = f(\ln(P/P^0))$.

6) On désire exprimer le potentiel chimique de ce gaz en se référant à l'état où celui-ci se comporte comme un gaz parfait pour lequel $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma^{GP} = 1$ Par rapport à cette référence $\mu(T, P) = \mu^{GP}(T) +$

$R.T.\ln(f^{GP}/P^0)$ avec $f^{GP} = \gamma^{GP}.P$ Explicitez μ^{GP} et γ^{GP} .

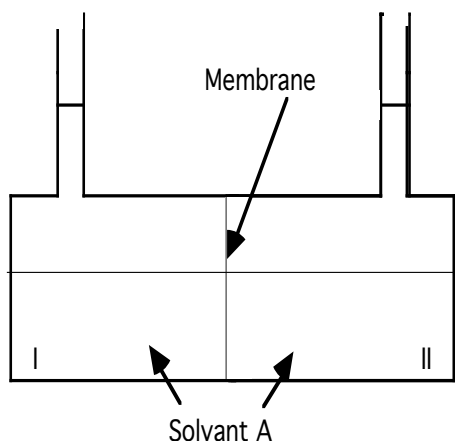
7) Sur le graphique d'une autre couleur, tracez qualitativement $\mu(T, P) = f(\ln f^{GP}/P^0)$ f^{GP} étant la fugacité référée au comportement GP.

8) Calculer γ^{GP} quand $P=20$ bar et $T=298$ K.

9) A $T=298$ K, à partir de quelle Pression peut-on confondre f^{GP} et P à 1 % près ?

Exercice 9 La pression osmotique Décembre 1992

Soit le dispositif suivant:



Les deux compartiments contiennent initialement un solvant A. Une membrane laisse passer le solvant A mais s'oppose au passage de grosses molécules (polymère, ions: par exemple).

La pression initiale est identique dans ces deux compartiments.

Dans tout l'exercice, la température est maintenue constante.

Les solutions sont supposées idéales. Le volume molaire de la solution est donc identique à celui du solvant, il sera noté V_m .

1) Rappelez l'expression différentielle de la dépendance du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression.

2) En intégrant l'expression précédente, donnez la variation du potentiel chimique d'un liquide pur (comme le solvant A) avec la pression. Vous explicitez les différents termes qui apparaîtront.

3) En déduire l'expression du potentiel chimique du solvant A dans une solution.

Dans la suite, les expressions seront établies pour une altitude z .

Au temps $t = 0$ s, On ajoute sans variation de volume dans le compartiment II, une petite quantité de soluté au solvant. La fraction molaire du soluté sera notée x .

4) Donner à $t = 0$ s, l'expression des potentiels chimiques μ_A^I et μ_A^{II} du solvant dans I et II (On choisira la référence corps pur pour le solvant), au niveau de la membrane, le solvant est-il en équilibre? Déterminer l'évolution du système tout au début de l'expérience.

On laisse la pression évoluer librement dans le dispositif décrit ci-dessus. La différence de pression qui apparaît entre les deux compartiments pour une même altitude z , $P_{II} - P_I = \pi$ est appelée pression osmotique.

5) Montrer avec les approximations qui s'imposent que $\pi = \frac{R \cdot T \cdot x}{V_m}$

6) Le plasma sanguin contient essentiellement de l'eau comme solvant et comme soluté du chlorure de sodium à $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Les parois des cellules qui composent les vaisseaux sanguins au niveau des poumons se conduisent comme la membrane décrite ci-dessus et ne laissent passer ni les ions Cl^- ni Na^+ ; mais laissent passer l'eau. Lors d'une noyade, ces vaisseaux sanguins se trouvent en contact avec de l'eau douce.

Calculer la surpression observée dans ces vaisseaux sanguins. Conclure.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 37,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Masse molaire O : } 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ H : } 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ Na : } 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ Cl : } 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Masse volumique de l'eau } 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

7) L'effet serait-il le même lors d'une noyade en eau de mer ?

Exercice 10 Année A et B Détermination des coefficients d'activité. Décembre 1996
--

On s'intéresse à un mélange binaires ou les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits

1/ Donnez l'expression du potentiel chimique μ_i^g d'un gaz parfait i dans un mélange de gaz parfait en faisant apparaître, entre autres, la pression P totale et la fraction molaire y_i du gaz i dans le mélange gazeux

2/ Donnez l'expression du potentiel chimique μ_i^l d'un constituant i dans un mélange réel en phase liquide dans la référence corps pur en faisant apparaître entre autres fraction molaire x_i du constituant i dans le mélange liquide

3/ Dans le cas de 2/ que représente le terme de l'expression (noté μ_i^o) qui ne dépend que de la température

On rappelle qu'à l'équilibre entre les phases liquide et gaz

$$\mu_i^g = \mu_i^l$$

4/ Dans la référence corps pur démontrez que l'activité du constituant i en phase liquide est donnée par la relation:

$$a_i = \frac{y_i \cdot P}{P_i^*}$$

5/ Explicitez P_i^* , que représente-t-il physiquement ?

Soit un système constitué d'acétone (noté 1) et de méthanol (noté 2) sous une pression totale de 760 mm Hg, où les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les fractions molaires en phase liquide (x) et en phase gaz (y) sont:

x_1	y_1	T en °C	P^*_1	P^*_2
0,400	0,516	57,2	786	551

6/ Montrer que le mélange n'est pas idéal .

7/ De quel type sont les interactions acétone - méthanol ?

8/ Calculez les coefficients d'activité des deux constituants en solution pour la référence corps pur à la composition considérée.

Exercice 11 Année A et B Activité - coefficient d'activité d'une solution réelle Février 2005

- 1) Exprimez sans démonstration le potentiel chimique, noté μ_A^g d'un gaz parfait A dans un mélange de gaz parfaits
- 2) Soit un constituant liquide A dans un mélange réel liquide, exprimez le potentiel chimique μ_A^l de A dans la référence dilution infinie, vous explicitez l'activité de A en donnant la condition pour laquelle l'activité se confond avec la fraction molaire en A
- 3) On rappelle qu'à l'équilibre entre deux phases, les potentiels chimiques d'une même espèce sont égaux. On s'intéresse à l'équilibre liquide vapeur
Donnez la Pression partielle de A en équilibre avec une solution de A de fraction molaire x_A

A 35°C, on étudie un mélange liquide d'acétone et de sulfure de carbone, ce mélange liquide est en équilibre avec sa vapeur. On donne, dans le tableau ci-dessous, les mesures des pressions partielles de CS_2 en fonction de la fraction molaire $x_{CS_2}^l$ de CS_2 dans la phase liquide.

$x_{CS_2}^l$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,050	0,075
P_{CS_2} en mmHg	10	19	29	37	45	55	91	135
$x_{CS_2}^l$	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
P_{CS_2} en mmHg	195	225	250	272	286	302	317	325

On rappelle qu'une espèce A suit la loi de HENRY si dans un mélange de liquides où x_A^l représente la fraction molaire de A, la pression partielle P_A de A dans la phase vapeur à l'équilibre est donnée par la relation $P_A = x_A^l \cdot K_A$, où K_A est une constante qui ne dépend que de T et de la nature de l'espèce A.

- 4) Tracer la courbe $P_{CS_2} = f(x_{CS_2}^l)$ entre $x_{CS_2}^l = 0$ et 0,5
Échelle: 100 mmHg \leftrightarrow 50 mm 0,1(x_A^l) \leftrightarrow 20mm
- 5) Par rapport au cas idéal, comment qualifiez vous les interactions au sein de la phase liquide?
- 6) Dans quel domaine de $x_{CS_2}^l$ la loi de HENRY est-elle vérifiée ?
- 7) Donner le nom et la valeur du coefficient K_{CS_2} à 35°C.
- 8) Donner l'activité ainsi que le coefficient d'activité pour $x_{CS_2}^l = 0,2$ en prenant comme référence CS_2 infiniment dilué.

Exercice 12 Année B I La solubilité Juin 2011

L'expression générale du potentiel chimique d'un soluté i en solution aqueuse peut se mettre sous la forme:

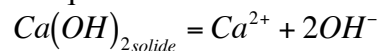
$$\mu_i = g + (b \cdot c) \ln\left(\frac{d \cdot e}{f}\right) \quad (\text{On considère négligeable l'influence de la pression})$$

La concentration C_i sera choisie comme grandeur de composition.

- 1) Identifiez, dimensionnez chaque terme g, b, c, d, e, f
- 2) Dans quel cas μ_i est-il égal à g , peut-on atteindre g expérimentalement ?

À 25°C la solubilité (dans l'eau pure) de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ est $s = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On rappelle que K_s est la constante de l'équilibre :



- 3) Définissez la variance. Quelle est la variance de l'équilibre précédent quand l'hydroxyde de calcium est introduit pur au départ ?
- 4) Exprimez K_s , en utilisant la loi d'action de masse.
- 5) Avec la solubilité, évaluer K_s , en déduire le produit de solubilité pK_s expérimental.
- 6) Le pK_s tiré des grandeurs thermodynamiques vaut 5,30. Comment expliquez vous la différence avec le calcul expérimental?
- 7) En déduire le coefficient d'activité moyen des ions (c'est-à-dire en attribuant le même coefficient d'activité aux deux ions Ca^{2+} et OH^-)

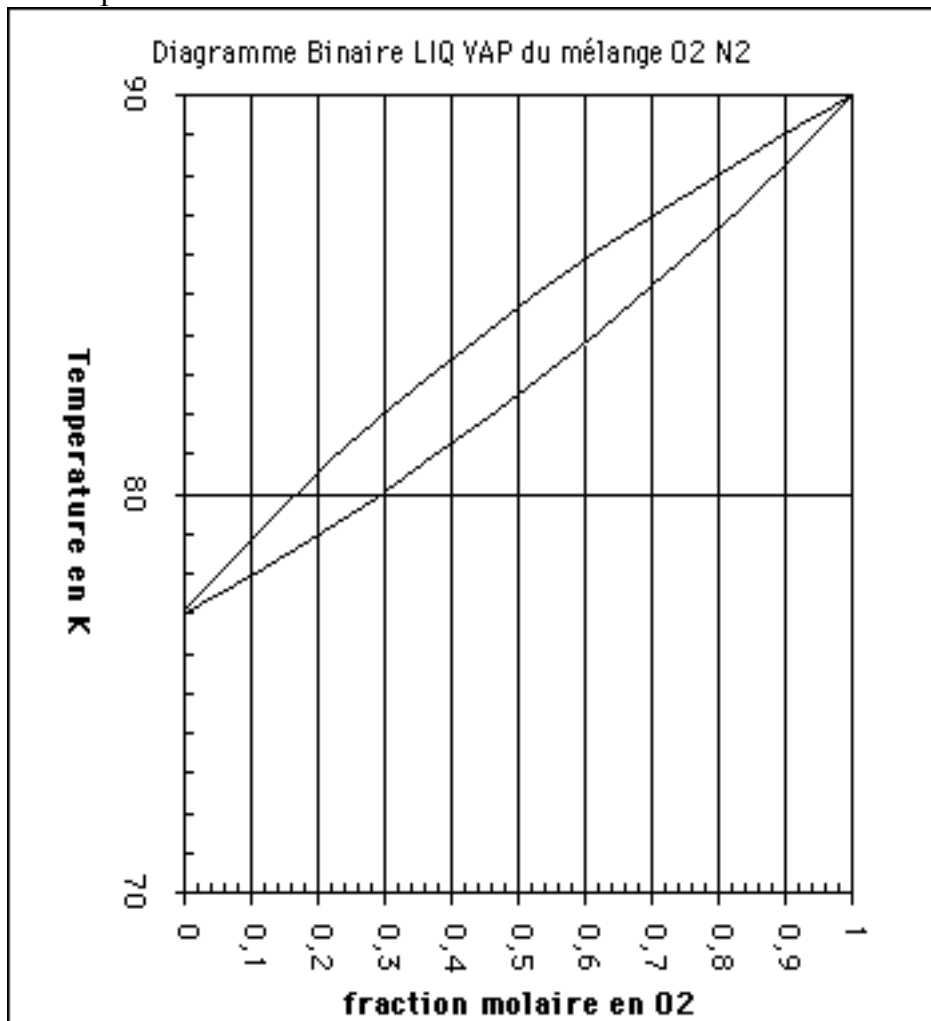
À 25° C, on dispose d'un litre de solution saturée d'hydroxyde de Calcium, l'équilibre est donc atteint.

- 8) Comment se déplace l'équilibre si on diminue faiblement la pression ? (Expliquez sans démontrer)
- 9) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL d'eau ? (Expliquez sans démontrer)
- 10) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL de solution de soude à 0,1 mol. L⁻¹? (Expliquez sans démontrer)

DIAGRAMME DE PHASES

Exercice 13 Année A et B Diagramme d'équilibre isobare des mélanges de dioxygène et de diazote: **Juin 1994**

Le diagramme d'équilibre isobare, sous la pression atmosphérique des mélanges de dioxygène et de diazote est représenté



La courbe inférieure (L) donne la composition de la phase liquide alors que la courbe supérieure (V) donne la composition de la phase vapeur.

- 1) Comment s'appellent les courbes (L) et (V) ?
- 2) Indiquer les domaines de stabilité du liquide et de la vapeur sur un schéma.

Applications: liquéfaction de l'air et distillation fractionnée de l'air liquide:

On refroidit de l'air sous la pression atmosphérique. En admettant en première approximation que l'air est un mélange binaire de dioxygène et de diazote dans lequel le pourcentage en volume du dioxygène est de 21 %:

- 3) Quelle sera la température T_l de liquéfaction commençante de l'air ?
- 4) Quelle sera la fraction molaire en dioxygène de la première goutte de liquide ?
- 5) En continuant à refroidir l'air, à quelle température, l
- 6) Quelle sera la composition de ce liquide et de la vapeur correspondante ?

On laisse maintenant bouillir de l'air liquide dans un vase non clos:

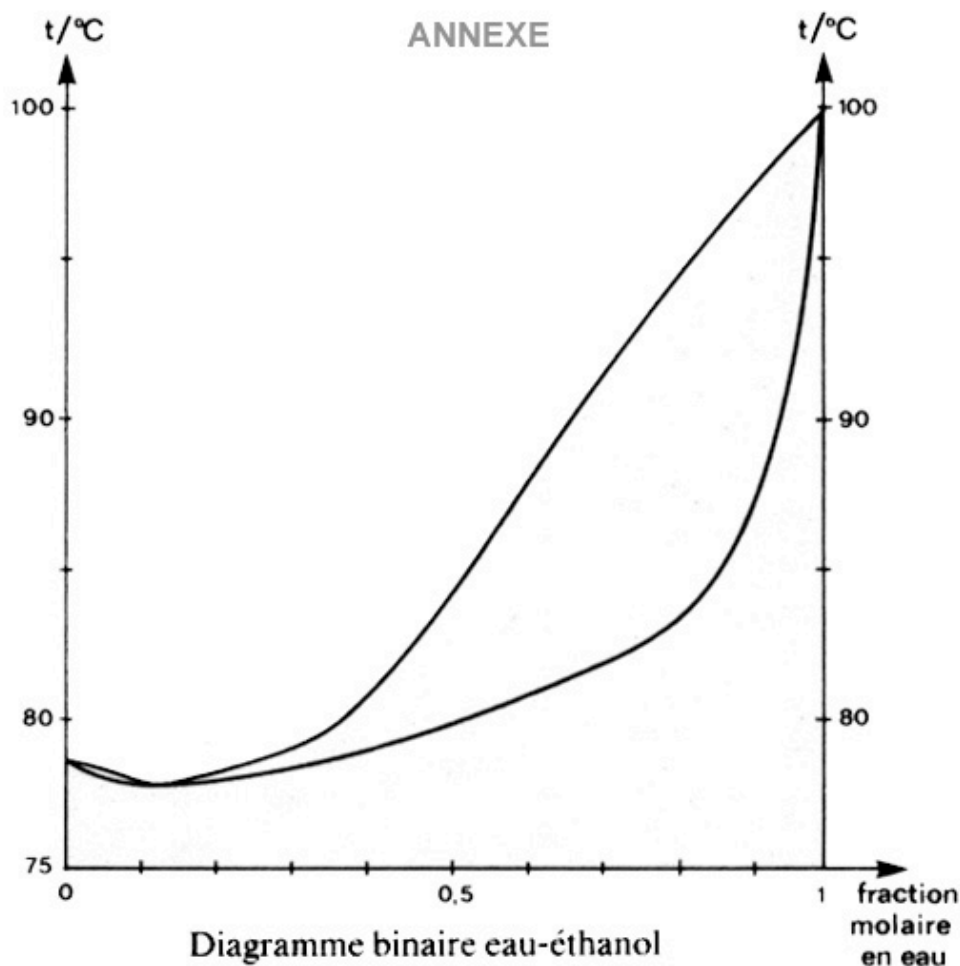
- 7) Le gaz qui s'échappe sera-t-il plus riche ou moins riche en diazote que l'air ambiant ? Justifier votre réponse.
- 8) Quelle sera l'influence sur la température d'ébullition du liquide restant ?

Exercice 14 Année A Distillation d'un vin. Avril 2004

Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'éthanol. La masse volumique de l'éthanol à 20 °C (supposée constante) vaut $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

- 1) A 20°C, un vin titre 12°, Calculez la fraction molaire en éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dans ce vin.

Le bouilleur de cru distille certain vin pour obtenir selon leur origine des eaux de vie diverses. Le diagramme binaire éthanol - eau est donné en annexe.



- 1) Nommez et identifiez les courbes composant ce diagramme
- 2) Nommez le point A,
- 3) Comment se comporte le point A lors d'un changement de Pression.
- 4) Quel titre alcoolique obtient le bouilleur de cru à la sortie de l'alambic?
- 5) Schématisez et annotez le dispositif expérimental "moderne" utilisé pour réaliser cette distillation.

Curieux , le bouilleur de cru a plaqué un thermocouple (thermomètre) sur l'alambic, il indique 85°C

- 6) Donnez la nature et la fraction molaire des phases en présence à cette température, à cet endroit de l'alambic.

Exercice 15 Année B II L'acide nitrique Mai 2011

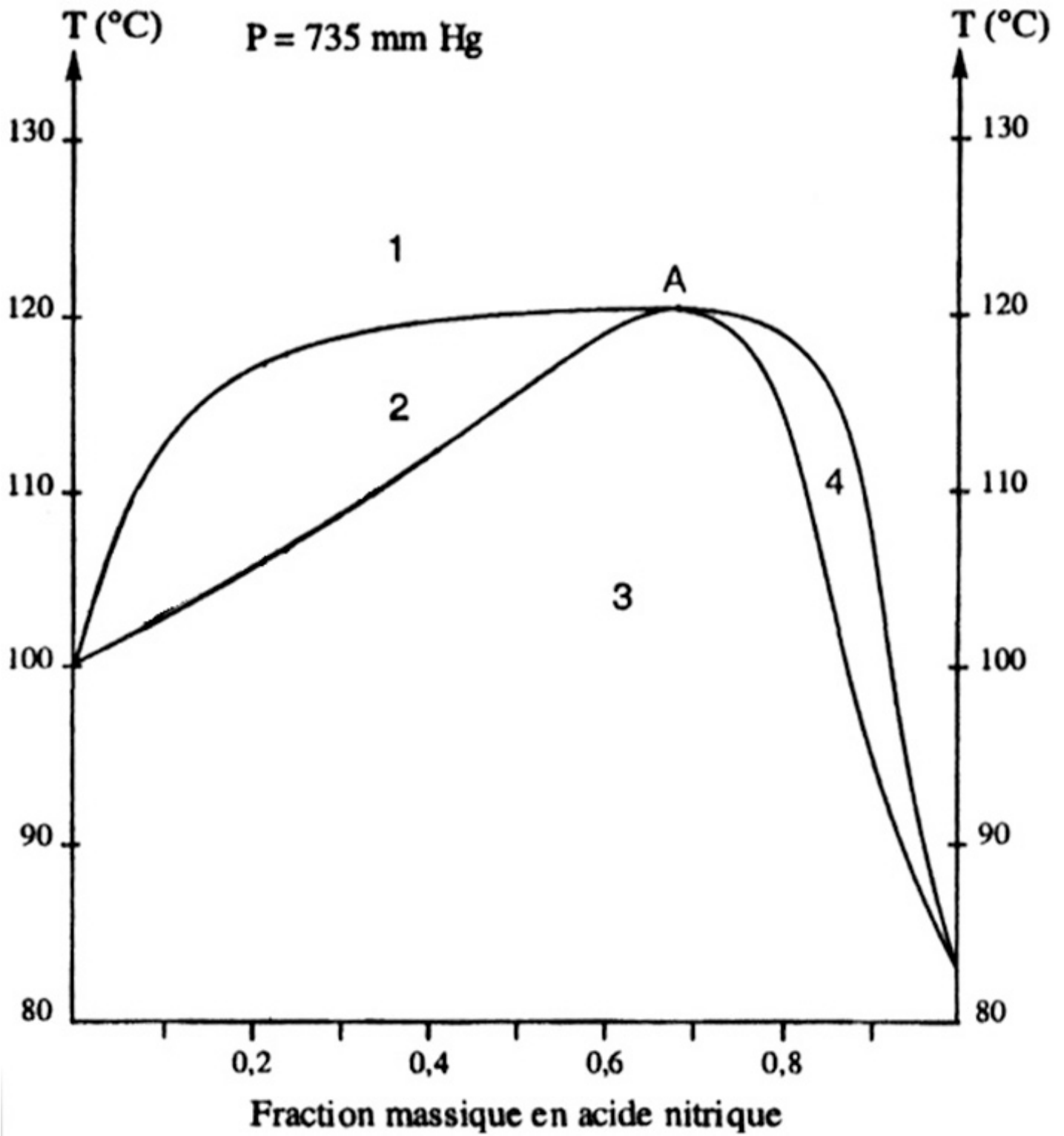
Le diagramme d'équilibre liquide vapeur du binaire eau acide nitrique sous une pression de 735 mm de mercure est représenté ci-dessous. La fraction massique en acide nitrique est portée en abscisse, la température en ordonnée.

- 1) À quelles phases correspondent les domaines du diagramme notés 1, 2, 3 et 4.
- 2) Comment sont appelées les différentes courbes ?
- 3) Quel nom donne-t-on au mélange dont la composition correspond à l'abscisse de l'extremum.
- 4) Quelles propriétés possède ce mélange ?

Un mélange eau acide nitrique constitué de 4 mol contient 0,3 mol d'acide nitrique.

- 5) Calculer la fraction **massique** en acide nitrique du mélange.
 - 6) Comment se présente ce mélange à 100°C (préciser la nature de la phase ou des phases).
 - 7) À quelle température va-il bouillir ?
- On chauffe ce mélange jusqu'à la température de 110°C.
- 8) À cette température, donnez la masse m de la phase liquide et sa fraction massique en acide nitrique?
 - 9) Quelle est alors la masse d'acide nitrique liquide ?
 - 10) On distille ce mélange, qu'obtient-on en tête de colonne à distiller ?

ANNEXE



Exercice 16 Année B Diagramme binaire liquide vapeur Eau Ammoniac 2010

On donne en annexe le diagramme binaire liquide vapeur eau-ammoniac.

- 1) Indiquez les différentes phases présentes dans les différentes parties du diagramme.
- 2) Nommez les deux courbes du diagramme. Quel le composé le plus volatil ? Justifiez.
- 3) Qu'est ce qu'un mélange azéotrope ? la solution eau ammoniac vous semble t elle idéale ? Justifiez.

À 20°C, on dispose d'une bouteille d'un litre de solution d'ammoniac « commerciale ».

- 4) Quelle est la fraction massique d'ammoniac présent dans la phase liquide de cette bouteille ?
- 5) On ouvre la bouteille, quelle est la fraction massique d'ammoniac des vapeurs qui se dégagent ?

Après quelques semaines d'utilisation, la solution s'est « éventée », un étudiant dose l'ammoniac de cette vieille bouteille et trouve qu'elle contient 150 g d'eau pour 50 g d'ammoniac.

- 6) À quelle température va bouillir cette solution ?
- 7) Quelle sera alors la fraction massique en ammoniac du gaz qu'il recueille dans une bouteille ?

Il sort boire un café, il laisse son matériel sans surveillance quand il revient, il constate que la température dans le local de préparation (à peu près 80 m³) est stabilisée à 50°C.

- 8) Calculez la masse de liquide et donnez sa fraction molaire en ammoniac.
- 9) Calculez la masse de vapeur et donnez la masse d'ammoniac contenue dans l'atmosphère de la salle de préparation.

**VALEURS LIMITES D'EXPOSITION
PROFESSIONNELLE**

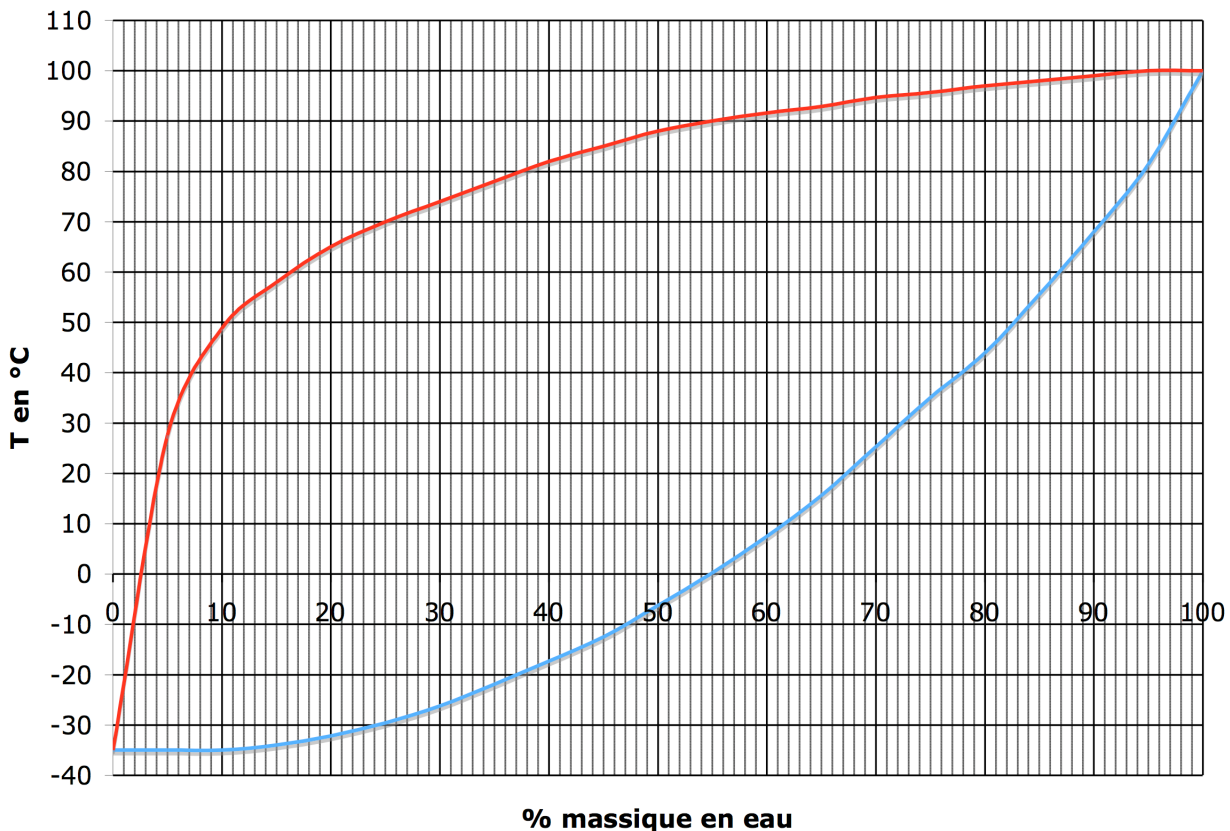
Des VLEP contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies au niveau français pour l'ammoniac anhydre (art. R. 231.58 du Code du travail) :

- 10 ppm soit 7 mg/m³ (8 h) ;
- 20 ppm soit 14 mg/m³ (court terme).

la fiche toxicologique de l'ammoniac est en partie reproduite ici :

- 11) L'étudiant peut-il rentrer dans la salle sans risque majeur ?

Diagramme binaire liquide vapeur Eau Ammoniac



Exercice 16 Étude du diagramme binaire liquide vapeur eau-aniline. Septembre 1999

L'eau et l'aniline sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre. Le diagramme présenté sur la figure 2.a. illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Celui-ci est très imprécis, au voisinage de 100 °C, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprises entre $x = 0$ et $x = 0,04$.

Pour étudier ce diagramme expérimental, on pourra s'aider du diagramme théorique général présenté sur la figure 2.b.

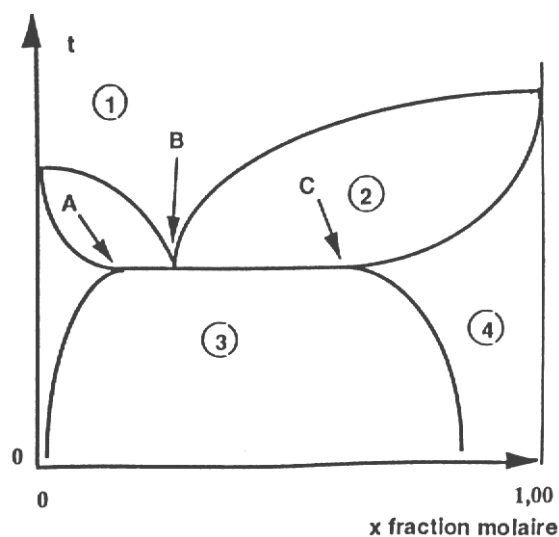


figure 2.a

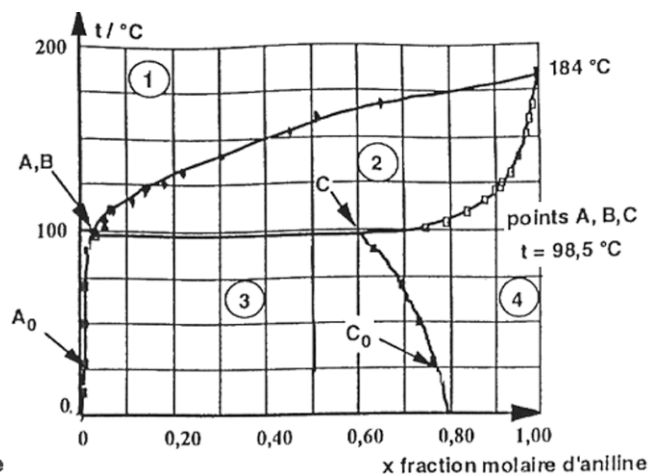


figure 2.b

- 1) Quelles sont les portions de courbe qui indiquent que l'aniline et l'eau sont partiellement miscibles à l'état liquide?
- 2) La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3,6 g d'aniline pour 100 g d'eau. Calculer la fraction molaire de l'aniline à saturation dans l'eau.
- 3) Évaluer la fraction molaire de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.
- 4) Quel nom donne-t-on au point B ?
- 5) Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

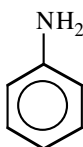
A 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et l'on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à 0,50.

- 6). Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?
- 7). Préciser la composition des phases en présence et leurs quantités respectives. On chauffe ce mélange. Les vapeurs recueillies sont condensées et récupérées.
- 8). Que se passe-t-il à la température de 98,5 °C ?
- 9) On maintient la source de chaleur. Comment le système va-t-il évoluer ? Décrire qualitativement l'évolution de la solution dans le ballon.
- 10). Une hydrodistillation du mélange (distillation avec un excès d'eau) étudié en 6). ($x = 0,50$) permet-elle d'extraire toute l'aniline du ballon ? discuter et justifier brièvement la réponse.

DONNÉES

Masse molaire de l'hydrogène 1 g/mol, Masse Molaire de l'azote 14 g/mol, Masse Molaire de l'oxygène 16 g/mol.

formule de l'aniline:



Exercice 17 Équilibres binaires liquide-solide **2010**.

Dans la mesure du possible vous répondrez directement sur la feuille Annexe que vous joindrez à votre copie

Les alliages cuivre - Nickel Figure 1

Ces alliages très courants qui, suivant leur composition, sont utilisés pour le transport des matériaux corrosifs, la construction mécanique ou la fabrication des monnaies.

- 1) Indiquez l'état physique et la nature des alliages dans les trois domaines du diagramme.
- 2) Nommez et les deux courbes du diagramme
- 3) Les alliages Cu-Ni sont-ils homogènes?

Les alliages plomb-Arsenic Figure 2

Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des Plombs de chasse (1% d'arsenic)

- 4) Indiquez l'état physique et la nature des alliages dans les quatre domaines du diagramme.
- 5) Quelle est la température de fusion du Plomb ?
- 6) Les alliages Cu-Ni sont-ils homogènes?
- 7) Qu'a de particulier l'alliage correspondant à la composition 2,8% d'arsenic en masse. Comment s'appelle t il?
- 8) On mélange 48 kg de Pb et 72 kg d'As, à quelle température le mélange est-il totalement liquide ?
- 9) Ce mélange est maintenu à 500°C, donnez la masse, la nature et la composition des phases en présence.

ANNEXE

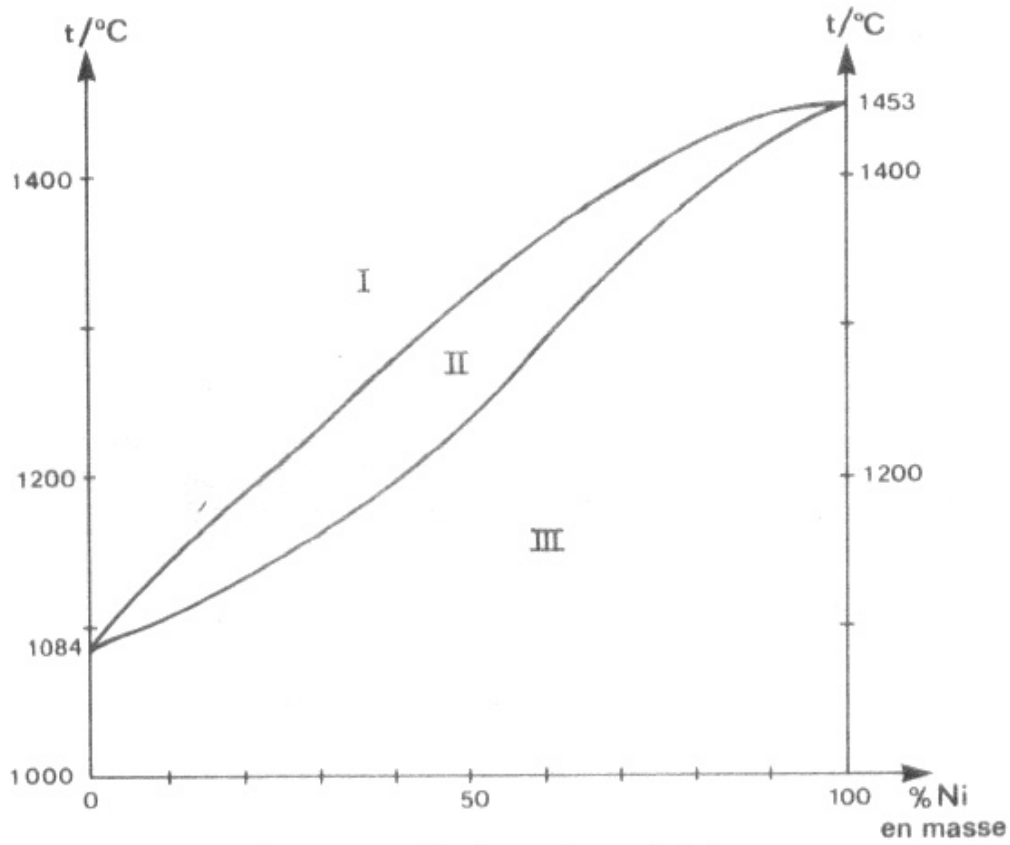


Diagramme binaire cuivre-nickel

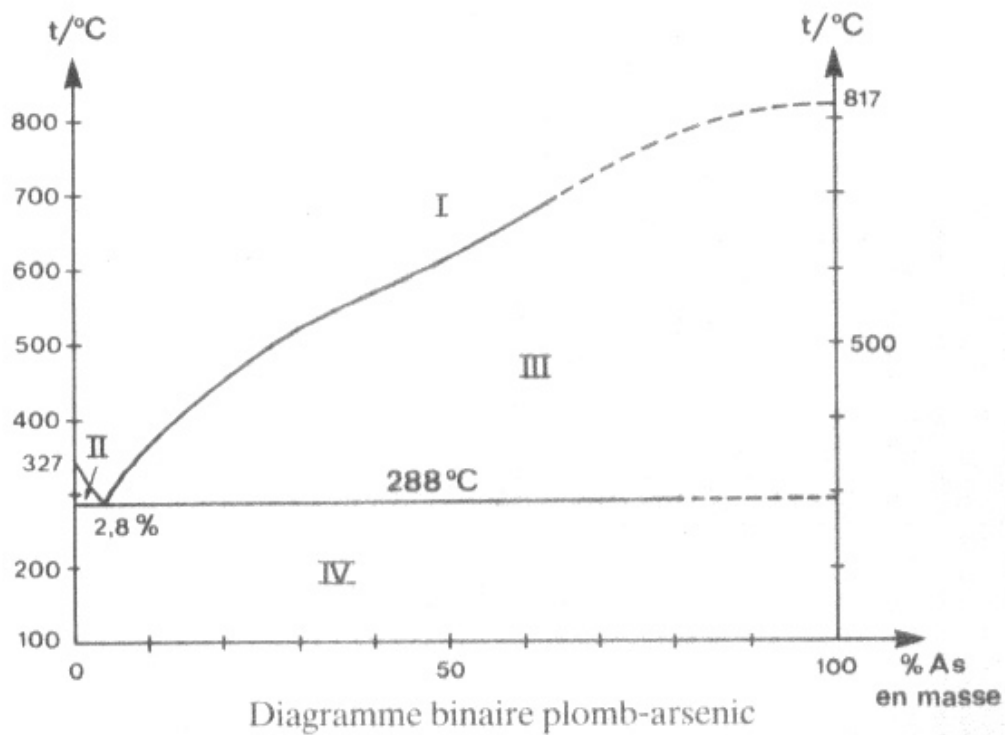


Diagramme binaire plomb-arsenic

EQUILIBRES ET DEPLACEMENTS

Exercice 18 Année A et B Synthèse de l'ammoniac. Juin 1996

DONNÉES : Enthalpie molaire standard de formation à 723 K de NH_3 : - 46,2 kJ/mol

Entropies standard molaires à 723 K en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

de N_2 :191,5 de H_2 :130,6 de NH_3 :192,5

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

On réalise la synthèse de l'ammoniac:

1/ Écrire l'équation bilan de la réaction

Au cours de la réaction à température et pression constantes, on a n_1 moles de diazote de potentiel chimique μ_1 , n_2 moles de dihydrogène de potentiel chimique μ_2 , n_3 moles d'ammoniac de potentiel chimique μ_3 .

2/ Quelle est l'enthalpie libre G du mélange réactionnel?

3/ Que représente l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ associée à la réaction?

4/ Définir l'affinité chimique A du système

5/ Exprimez A en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et les pressions partielles des trois gaz en présence dans le mélange.

6/ Déterminez numériquement la constante d'équilibre K

l'équilibre est à présent atteint n_1 , n_2 , n_3 sont toujours représentatifs du système chimique, en étudiant les variations de l'affinité chimique au voisinage de l'équilibre, trouver le sens de déplacement de l'équilibre. Pour chaque cas, une démonstration est demandée .

7/Lors d'une variation de température (P constante)

8/ Lors d'une variation de pression (T constante)

9/ Lors de l'ajout de diazote (à T et P constantes)

A partir d'un mélange d'une mole de diazote et de trois moles de dihydrogène à 450°C et sous 200 bars.

10/ calculez à l'équilibre l'avancement x_{eq} de la réaction

11/Exprimez littéralement (en fonction des pressions partielles des différents constituants du système à l'instant initial et à l'équilibre, de T, de R, de et x_{eq} de $\Delta_r G^\circ$), la variation d'enthalpie libre du système $\Delta G = G_f - G_i$.

12/ calculer ΔG .

Exercice 19 Année A Production de noir de carbone. Avril 1998

Le noir de carbone est formé de microcristaux de graphite. Il est utilisé dans la fabrication des pneumatiques. Un procédé industriel de production de noir de carbone repose sur la dissociation thermique du méthane.

Les gaz seront supposés parfaits.

La pression de référence sera notée $P^\circ = 10^5$ Pa

et l'on donne $R = 8.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1) Écrire l'équation bilan équilibrée de la dissociation du méthane (le coefficient stoechiométrique du méthane sera 1).

L'enthalpie standard de dissociation est de 78900 J/mol supposée indépendante de la température.

2) Quelle est la variance de l'équilibre?

- dans le cas général

- dans le cas où le méthane est seul au départ.

3) Explicitez littéralement l'affinité chimique du système chimique ici décrit .

Pour étudier cette réaction équilibrée, n_0 moles de méthane sont placées dans un récipient de volume V constant, initialement vide, puis le récipient, clos, est porté à la température T. Lorsque l'équilibre est atteint, on note la pression P qui règne dans le récipient. On désigne enfin par α la fraction de méthane dissocié.

4) Donner en fonction de α et de n_0 , le nombre de mole de chaque constituant à l'équilibre. En déduire l'expression de la pression totale d'équilibre P en fonction de α , n_0 , T et V.

5) Exprimer K, constante d'équilibre, en fonction de P, α et P° .

Puis K en fonction de n_0 , R, V, T, α et P°

Le volume du récipient est de 2L, la quantité n_0 est 0,02 mol. Porté à 700°C , la pression est de $1,42 \cdot 10^5$ Pa .

6) Calculer la constante K.

7) Calculez l'affinité chimique du système lorsque à partir de l'équilibre précédent, on augmente de 1 K la température .

On rappelle l'expression de la relation de Gibbs Helmholtz appliquée à l'enthalpie libre standard

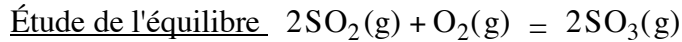
$$\frac{d \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

En déduire le sens d'évolution du système chimique.

8) L'équilibre décrit avant la question 5) est établi mais cette fois la pression est maintenue constante, le volume peut varier. On ajoute 0,1 mol de Néon. Calculez alors l'affinité chimique du système . En déduire le sens d'évolution.

Exercice 20 Année B Synthèse de l'acide sulfurique Juin 1998

L'acide sulfurique est préparé industriellement à partir du dioxyde de soufre par le procédé de contact. La première étape de la synthèse de l'acide sulfurique est l'obtention du dioxyde de soufre par combustion du soufre fondu ou par grillage des sulfures. Le dioxyde de soufre gazeux est ensuite envoyé dans un four avec une quantité stoechiométrique d'oxygène (air), à une température d'environ 400°C, une pression de quelques atmosphères et avec le pentaoxyde de divanadium pour catalyseur. Le trioxyde de soufre formé est ensuite dissous dans l'eau.



Cet équilibre est étudié sous la pression P de 1 bar, dans deux réacteurs de températures fixées différentes en présence de catalyseur. Les équilibres sont réalisés à partir des réactifs pris dans leurs proportions stoechiométriques.

1) En tenant compte des informations données, démontrez à l'aide de la variance que l'équilibre est fixé .

Soit ρ le taux de conversion de SO_2 c'est à dire le rapport du nombre de mole de SO_3 à l'équilibre sur le nombre de mole de SO_2 au départ.

Dans le premier réacteur, la température est de 550°C et $\rho=0,80$. Dans le second, la température est de 420°C et $\rho= 0,97$.

- 2) Exprimez les pressions partielles des différents gaz en fonction de ρ et de P.
- 3) En déduire l'expression de K .
- 4) La réaction est-elle endo ou exothermique ? (justifiez sans démontrer)
- 5) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.(supposée indépendante de la température)

Influence de différents paramètres

6) Quel sera l'effet sur le rendement d'une augmentation de pression à température constante (justifiez sans démontrer)

En utilisant l'affinité chimique, prévoir quel sera l'effet sur le rendement :

- 7) d'un ajout de dioxygène à température et pression constantes ;
- 8) d'un ajout de diazote, composé inactif, à température et pression constantes.

Conclusions

9) A-t-on intérêt à travailler à haute température ? De quel phénomène doit-on tenir compte également ?

10) Industriellement, on travaille avec de l'oxygène de l'air plutôt qu'avec de l'oxygène pur. Y voyez-vous une justification ?

Exercice 21 Année A et B Conversion du méthane Décembre 2000

On étudie ici cette réaction en tant que première étape industrielle d'obtention du gaz de synthèse de l'ammoniac .



Sa variation d'enthalpie libre est donnée dans la zone de températures envisagées par l'équation $\Delta_r G_{(T)}^\circ$ (en J.mol^{-1}) = $227,0 \cdot 10^3 - 253,9 T$

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}$$

A. Étude qualitative

1) La réaction est-elle endo ou exothermique ? A-t-on intérêt à travailler à température élevée pour la favoriser dans le sens de l'écriture?

2) Afin de limiter la taille des installations, on travaille sous une pression située entre 15 et 35 atm. Ce choix, par rapport à la pression atmosphérique normale, favorise-t-il la réaction dans le sens de l'écriture ?

3) Indiquer quel composé intervenant dans la réaction a-t-on intérêt à mettre en excès.

4) Quelle est la variance de système constitué par la réaction 1

5) Les réactifs sont introduit seuls dans l'enceinte réactionnelle, les proportions initiales sont déterminées, que devient la variance?

B. Étude quantitative

On considère que cet équilibre est réalisé. On choisit les conditions suivantes: pression totale constante $P_T = 30$ bar, les réactifs sont introduits seuls dans l'enceinte réactionnelle, les proportions

initiales sont déterminées , on prend le rapport $\frac{n_{0 \text{ H}_2\text{O}}}{n_{0 \text{ CH}_4}} = 4$

6) Définir par la notion de taux de conversion α sur l'exemple du méthane.

7) Donnez un tableau d'évolution de la réaction chimique (1) en quantité de matière, établissant les quantité de matière à l'équilibre en fonction de α et de n_0 le nombre initial de moles de CH_4 .

On désire un taux de conversion du méthane de $\alpha = 0,8$.

8) En utilisant le tableau donnez les fractions molaires des différents constituants du mélange.

9) Déterminez la valeur de la constante de l'équilibre notée K_1

10) De quelle(s) grandeur(s) intensive(s) dépend cette constante?

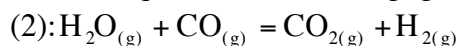
11) Écrire avec les paramètres du problème l'expression de l'affinité chimique, que vaut elle à l'équilibre?

12) Calculer la température nécessaire T pour obtenir un taux de conversion de $\alpha = 0,8$

13) A l'équilibre précédent, on ajoute $10^{-3} \cdot n_0$ de gaz inerte

Établissez l'affinité chimique de la réaction juste après l'ajout .Donnez sa valeur: conclure

En réalité, l'équilibre (1), de constante d'équilibre K_1 s'accompagne de l'équilibre



de constante d'équilibre K_2 à la température employée: T.

14) Quelle est la variance du système constitué par ces deux équilibres simultanés ?

15) Sans démonstration, indiquez si c'est possible le sens d'évolution de α .

Exercice 22 Année A et B Dissociation du pentachlorure de phosphore. Avril 1994

On étudie l'équilibre en phase gazeuse:



1) Quelle est la variance de cet équilibre dans le cas le plus général.

2) On étudie la dissociation de PCl_5 pur au départ: Que devient la variance ?

En fixant la masse du système et la température, fixe t-on l'équilibre. Justifiez.

3) A $490^\circ K$, sous une pression $P = 1$ bar, le taux de conversion du pentachlorure pur, est $\alpha = 0,498$.

En déduire la valeur de la constante K d'équilibre.

4) Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression $P = 5$ bars ?

Justifier le sens du déplacement de l'équilibre.

5) a) Calculer la variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction considérée.

b) En supposant cette grandeur indépendante de la température, établir l'expression $\ln K = f(T)$ pour l'équilibre considéré.

6) A quelle température faut-il opérer, sous $P = 1$ bar, pour que le taux de dissociation du pentachlorure à l'équilibre soit de 25 % ? Justifiez le sens de déplacement d'équilibre.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

espèce	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
PCl_3	-287,0	311,7
PCl_5	-374,9	364,5
Cl_2	0	223,0

Exercice 23 Année B Dissolution d'un gaz le dioxyde de carbone. Septembre 2001
--

Le dioxyde de carbone gazeux malgré sa faible concentration dans l'air, intervient dans de nombreux phénomènes naturels (formation des stalactites et stalagmites, caractère acide naturel de l'eau de pluie...):

On s'intéresse à l'équilibre



1) Donnez l'expression de K_1 la constante de cet équilibre.

Dans l'atmosphère la pression partielle en $CO_{2(gaz)}$ est quasiment constante et vaut

$$P_{CO_2} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar.}$$

On donne à différentes températures la solubilité de CO_2 .

Température en $^\circ C$	0	10	20	30
$[CO_{2(aq)}]$ en $mol \cdot L^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$

2) Sans calcul indiquez le signe de $\Delta_1 H^\circ$ enthalpie standard associée à la réaction 1.

3) Tracer la courbe $\Delta_1 G^\circ$, enthalpie libre standard, en fonction de la température absolue T .

4) Donnez la valeur de $\Delta_1 S^\circ$ Entropie standard de la réaction 1, son signe était-il prévisible ?

5) Déterminer $\Delta_1 H^\circ$

6) On désire décarbonater (retirer le $CO_{2(aq)}$) une eau gazeuse.

Comment faire en agissant sur la température? Expliquez brièvement.

7) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression partielle en CO_2 ? Expliquez brièvement.

8) On rappelle que $P_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P$ avec x_{CO_2} la fraction molaire en $CO_{2(gaz)}$ et P la pression totale

On désire toujours décarbonater une eau gazeuse. Cette fois, en jouant sur la pression partielle en $CO_{2(gaz)}$.

Donnez et expliquez brièvement deux méthodes employées au laboratoire, pour y parvenir.

9) Donnez l'expression de l'affinité chimique de la réaction 1.

On rappelle la relation de Gibbs Helmholtz

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

10) Initialement à 20°C et à l'équilibre, on diminue la température de 1,4°C en même temps que l'on diminue la pression partielle en $CO_{2(gaz)}$ de $1,37 \cdot 10^{-5}$ bar.

En déterminant le signe de l'affinité chimique après ces modifications infinitésimales; donnez le sens d'évolution de l'équilibre 1.

Remarque

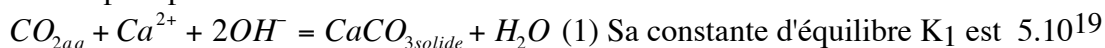
On pourra choisir d'étudier une autre fonction plus pratique que l'affinité chimique.

Exercice 24 Conditions de précipitation du tartre. Juin 2002

On se place dans le cadre de l'approximation des solutions diluées idéales, et donc, on supposera les coefficients d'activité des ions tous égaux à 1. La température sera fixée à 25°C.

Pour mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) on utilise généralement devant les élèves une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) dans laquelle on fait barboter le CO_2 , il se produit un précipité blanc de carbonate de calcium ($CaCO_3$)

La réaction de précipitation est la suivante:

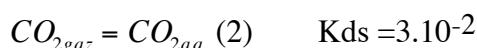


La solubilité à 25°C de l'hydroxyde de calcium est de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

1) Sachant que l'on utilise le plus souvent une solution saturée en hydroxyde de calcium, à quelle concentration de CO_2 dissout observe-t-on la précipitation du tartre ($CaCO_3$) ?

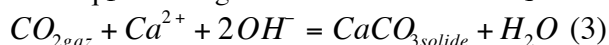
2) Dans le cas le plus général. Calculez la variance de l'équilibre 1,

Lorsque on fait barboter le CO_2 dans l'eau de chaux il s'établit l'équilibre de dissolution:



3) Les deux équilibres (1) et (2) ont lieu simultanément que devient la variance?

On peut alors remplacer le CO_{2aq} par CO_{2gaz} dans l'écriture de l'équation bilan de l'équilibre (1)



4) Calculez alors la constante K_3 de l'équilibre (3).

5) Déterminez l'expression de l'affinité Chimique A de la réaction (3).

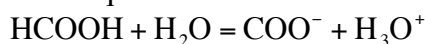
Toujours à 25°C, une personne souffle par la bouche. La concentration des ions Calcium dans la salive est variable, sa valeur moyenne est de $[Ca^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH salivaire est également variable, autour d'une valeur moyenne de 6,75. La pression partielle du gaz carbonique (CO₂) dans l'air expiré est $P_{CO_2} = 4 \text{ kPa} = 0,04 \text{ bar}$.

6) En utilisant la notion de variance, montrez que les conditions exposées précédemment, ne peuvent pas correspondre à un état d'équilibre.

7) Calculez l'affinité chimique. Les conditions thermodynamiques d'un dépôt de tartre carbonate de calcium sur les dents sont elles réalisées?

Exercice 25 Déplacement d'un équilibre acido-basique. Juin 2008

On étudie la dissociation de l'acide formique dans l'eau réaction 2 :



La constante équilibre à la température de 25°C est de $10^{-3,8}$.

- 1) Donnez, en justifiant votre calcul, la variance du système chimique 2.
- 2) Justifiez que la seule température suffise à fixer équilibre de la réaction 2
- 3) Exprimez affinité chimique de la réaction.
- 4) Soit C_0 la concentration initiale en acide formique, réaliser un tableau d'avancement où h représentera la concentration en H_3O^+ .

Initialement la concentration en acide formique est de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

5) À équilibre, calculez h.

L'équilibre est atteint à 25°C, la concentration initiale en acide formique de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, le volume est de 1 L.

- 6) On augmente la pression, dans quel sens se déplace l'équilibre précédent.
- 7) On ajoute 10 mL d'eau pure, dans quel sens se déplace équilibre ?
- 8) On ajoute 27,2 mg de formiate de sodium dissous dans 100 mL d'eau, dans quel sens se déplace équilibre ?

Masses molaires :

Cl : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ Na : $23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ C : $12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ H : $1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 26 Année B L'équilibre de boudouard Juin 2011


Les gaz seront supposés parfaits, l'enthalpie libre standard de la réaction est (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\Delta_r G^\circ = 172\,430 - 176\cdot T$$

- 1) Quels sont les paramètres intensifs qui caractérisent l'état d'équilibre
- 2) En calculant la variance, déterminer le nombre de paramètres intensifs que peut choisir l'expérimentateur pour caractériser parfaitement l'équilibre?
- 3) Exprimer l'Affinité chimique du système.

On considère l'équilibre de Boudouard atteint. Comment se déplace l'équilibre quand:

- 4) À pression constante, on introduit une petite quantité de carbone. (Expliquez sans démontrer)
- 5) À pression constante, on augmente la température. (Expliquez sans démontrer)
- 6) À température constante, on baisse légèrement la pression. (Démontrer)
- 7) L'équilibre est établi à 1000 K sous 1 bar. Simultanément on augmente la pression de 0,05 bar et l'on augmente la température de 1 K. Dans quel sens se déplace l'équilibre de Boudouard? (Démontrer)

On se propose d'étudier la proportion de CO présente dans l'atmosphère d'un haut-fourneau dans lequel l'équilibre de boudouard est réalisé.

Dans un haut-fourneau, la pression totale P_T est constante, elle vaut une atmosphère (à peu près 1 bar),.

- 8) Calculez la constante d'équilibre K à 650 °C
- 9) En introduisant la proportion $y = \frac{P_{\text{CO}}}{P_T}$, donnez la relation entre y , K , P_T , (et P°)
- 10) Que vaut y à 650 °C, dans un haut fourneau ?

On donne

La relation de Gibbs Helmholtz:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$R = 8,31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Élément	Masse Molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	1
O	16
N	14