

Exercices sur la thermochimie

Exercice n°1 d'après sujet BTS 1994

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

A 25 °C	N_2	H_2	NH_3
ΔH_f^0 en kJ.mol^{-1}	0	0	-46,1
S_0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	191,5	130,6	192,3

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

1. Donner l'expression littérale et l'expression numérique de la variation d'enthalpie standard ΔG_T^0 en fonction de la température T. On supposera que dans l'intervalle de température considéré ΔH_T^0 et S^0 ont mêmes valeurs qu'à 298 K.
2. Calculer la constante d'équilibre à 450 °C.
3. Déterminer la variance de cet équilibre.
4. En partant de 3 moles de dihydrogène et 1 mole de diazote, on obtient 1,21 mole d'ammoniac à l'équilibre, sous 300 bar, à 450 °C.
 - a. Calculer le nombre de moles de diazote et de dihydrogène à l'équilibre.
 - b. Calculer la fraction molaire en ammoniac à l'équilibre.
5.
 - a. En s'appuyant sur le principe de Le Chatelier, déterminer l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre réalisé à pression constante.
 - b. On mélange du diazote et du dihydrogène dans les proportions stoechiométriques, l'équilibre est atteint à une température T ; la pression totale étant égale à 300 bar. Déterminer la pression partielle de chaque gaz à l'équilibre sachant que celle de l'ammoniac est égale à 217 bar.
 - a. La température T est-elle inférieure ou supérieure à 450 °C ?
6. Préciser l'influence de la pression sur la proportion des constituants à l'équilibre, réalisé à température constante. Justifier la réponse.

Exercice n°2

On considère l'équilibre : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Soit les valeurs des enthalpies de formation standard et de l'entropie standard ΔH_f^0 et S^0 :

	CO_2	H_2	CO	H_2O
ΔH_f^0 en kJ.mol^{-1}	-393,5	0	-110,5	-242
S^0 en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	214	131	197,7	189

1. Quelle est l'expression de ΔG_T^0 en fonction de T ?
2. Comment varie l'équilibre avec la température ?
3. Calculer la température d'inversion ?
4. Quelle est l'influence de la pression ?

Exercice n°3

On donne les entropies molaires et les enthalpies de formation standards des corps suivants :

	Al	Al ₂ O ₃	C	CO	O ₂
S ⁰ en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	28	51	6	197	205
ΔH _f ⁰ en kJ.mol ⁻¹	0	-1674	0	-110	0

1. Ecrire la réaction d'oxydation de l'aluminium. Quelle est l'expression de la variation d'enthalpie libre ΔG_T⁰ pour la réaction par mole d'O₂ ?
2. On considère la réaction d'oxydation du carbone en monoxyde de carbone.
 - a. Quelle est l'expression de sa variation d'enthalpie ΔG_T⁰ pour la réaction par mole d'O₂ ?
 - b. Quelle est l'influence de la température sur cet équilibre ? Justifier.
 - c. Quelle est l'influence de l'augmentation de la pression ? Justifier.
3. On considère la réaction de réduction de l'alumine par le carbone. Déterminer et justifier dans quel domaine de température cette réaction est-elle possible ?
4. Depuis la fin du 19^{ème} siècle, comment pratique-t-on industriellement la réduction de l'alumine ? Pourquoi ?

Exercice n°4

PARTIE B : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN ÉQUILIBRE HÉTÉROGÈNE sujet BTS 2002

On notera que les oxydes, sulfures, et métaux ne sont pas miscibles.

corps pur	Cu ₂ S (s)	Cu ₂ O (s)	SO ₂ (g)
ΔH _f ⁰ (kJ.mol ⁻¹) : enthalpie standard de formation à 25°C	-78,5	-166,9	-296,9

Dans le domaine de température où la réaction étudiée est réalisée industriellement, son enthalpie libre standard de réaction, en J par mole, est donnée par : Δ_rG_T⁰ = 86900 - 63,8 T

Après extraction, le minerai de cuivre subit divers traitements qui permettent d'obtenir un mélange de sulfure et d'oxyde de cuivre dans les proportions stœchiométriques de la réaction suivante : Cu₂S (s) + 2 Cu₂O (s) → SO₂ (g) + 6 Cu (s)

1. Enthalpie standard de la réaction
 - a. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.
 - b. En justifiant la réponse, dire quelle est l'influence de la température sur cet équilibre.
2. Variance du système
 - a. Déterminer la variance du système.
 - b. Préciser la signification du résultat.
3. Etude de l'équilibre
 - a. Exprimer la constante d'équilibre, ou constante de réaction.
 - b. A quelle température la pression partielle du dioxyde de soufre vaut-elle 1 bar ?