

Série de TD 02

Exercice 01

- 1) Calculer l'entropie molaire standard du méthanol liquide à 45 °C.
 2) Calculer l'entropie molaire standard du méthanol gazeux à 100 °C.

Données :

Pour le méthanol liquide, à 298 K :

$$S_m^0 = 127,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; C_{p,m,\ell}^0 = 81,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \theta_{\text{vap}}^0 = 65 \text{ }^\circ\text{C}; \Delta_{\text{vap}}H^0 = 38,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Pour le méthanol gazeux : $C_{p,m,g}^0 = 45,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 02

Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 . Par chauffage, il conduit à l'oxyde de calcium ou chaux vive CaO selon l'équation :



- 1) Déterminer l'enthalpie standard Δ_fH^0 , l'entropie standard Δ_fS^0 et l'enthalpie standard Δ_fG^0 de réaction à 298 K.
 2) Donner les expressions de ces mêmes grandeurs $\Delta_rH^0(T)$, $\Delta_rS^0(T)$ et $\Delta_rG^0(T)$ en fonction de la température.
 3) On appelle *température d'inversion*, la température T_i pour laquelle $\Delta_rG^0(T_i) = 0$. Déterminer la température d'inversion de cette réaction.

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation Δ_fH^0 (kJ.mol^{-1}), entropies molaires standard absolues $S_m^0(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ et capacités molaires thermiques standard $C_{p,m}^0(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
Δ_fH^0	- 394	- 634	- 1 207
S_m^0	214	40	90
$C_{p,m}^0$	46	48	111

Exercice 03

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :



- 1) Déterminer la constante K^0 de cet équilibre à 500 K, puis à 800 K.
 2) Calculer le taux d'avancement de la réaction, à l'équilibre, lorsqu'on introduit une quantité n_0 de PCl_5 à 500 K, la pression restant constante et égale à 1,0 bar. SOS
 3) Que vaut le taux d'avancement à l'équilibre, si la pression est portée à 10,0 bar à 500 K ?

Données (grandeur standard supposées indépendantes de la température) :

espèces	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$\Delta_fH^0(\text{kJ.mol}^{-1})$	- 374,9	- 287,0	0
$S^0(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	364,5	311,7	223,0

Exercice 04

Déterminer la variance des systèmes sièges des équilibres suivants :

- 1) Système 1 : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2(\text{g})$
 2) Système 2 : $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{ CO}(\text{g})$
 3) Système 3 : $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + 3 \text{ Cl}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6(\text{s})$

Étudier, pour chaque système, les trois cas : a), b) et c) suivants et interpréter les valeurs trouvées, le réacteur contenant initialement :

- a) tous les constituants en proportions quelconques ;
 b) les réactifs seuls et en proportions quelconques ;
 c) les réactifs seuls et en proportions stœchiométriques.

Aucune de ces réactions n'est athermique.

Exercice 5

- 1) Rappeler à quelle condition :

- a) la pression est facteur d'équilibre ;
 b) la température est facteur d'équilibre.

2) Indiquer, pour les équilibres suivants, si la pression ou la température sont facteurs d'équilibre :

- a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{ HI}(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 \neq 0$
 b) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuO}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) \quad \Delta_rH^0 \neq 0$
 c) acide(ℓ) + alcool(ℓ) = ester(ℓ) + eau(ℓ) $\quad \Delta_rH^0 = 0$
 d) $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 \neq 0$

Exercice 6

Les équilibres (A), (B), (C), (D) et (E) suivants sont réalisés en introduisant, dans chaque réacteur, uniquement les réactifs en proportions stœchiométriques :

- (A) $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\ell) \quad \Delta_rH^0 < 0$
 (B) $2 \text{ CO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ CO}(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 > 0$
 (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 3 \text{ FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 > 0$
 (D) $2 \text{ CaC}_2(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) = 2 \text{ CaO}(\text{s}) + 4 \text{ CO}(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 < 0$
 (E) $2 \text{ N}_2\text{O}_5(\text{s}) = 4 \text{ NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_rH^0 > 0$

- 1) Calculer la variance de chaque système à l'équilibre.

- 2) Déterminer l'effet, sur ces équilibres :

- a) d'une élévation isobare de la température ;
 b) d'une augmentation isotherme de la pression ;
 c) de l'introduction d'un constituant inerte gazeux :
 α) à température et volume constants ;
 β) à température et pression constantes.