

EXERCICES

I- REVISIONS DU 1^o PRINCIPE

Exercice 1

La silice est l'oxyde de silicium de formule $\text{SiO}_{2(s)}$.

- Rappeler la définition d'une réaction de formation, et écrire la réaction de formation de la silice solide à 298K.
- Pourquoi les enthalpies standard de formation de $\text{Si}_{(s)}$ et de $\text{O}_{2(g)}$ sont-elles nulles à 298K ?
- Rappeler ce qu'est une énergie de liaison. Ecrire la réaction associée pour la liaison $\text{Si}=\text{O}$.
- A l'aide d'un cycle thermodynamique, donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice, et la calculer. (216)

Données à 298K.

Espèce	$\text{Si}_{(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-911	0

Liaison	$\text{Si}=\text{O}$	$\text{O}=\text{O}$
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	796	498

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{Si}) = 399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 2

A l'aide des données, déterminer l'enthalpie standard des réactions suivantes, à 298K. Commenter les valeurs trouvées.

- $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ (268)
- $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$ (-92,0)
- $\text{CH}_{4(g)} + \text{N}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ (73,9)

Données à 298K.

Espèce	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-393	-285,8

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = L_{\text{vap}} = 43,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 3 :

La capacité thermique massique de l'eau est $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Sa masse volumique est $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante.

- Quelle est la fonction d'état à utiliser dans cette situation ?
- Les pertes thermiques sont négligées. Le calorimètre est initialement en équilibre thermique avec une masse d'eau $m_1 = 60 \text{ g}$ à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On ajoute une masse d'eau $m_2 = 60 \text{ g}$ à la température $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Quelle serait la température d'équilibre T_f si l'on pouvait négliger la capacité thermique du calorimètre ? (35)
- La température d'équilibre obtenue expérimentalement est en fait $T_{\text{eq}} = 32^\circ\text{C}$. Calculer la masse équivalente en eau m_0 du calorimètre et sa capacité thermique C_{cal} . (30 ; 125,6)
- On place $N = 40$ petites billes de verre identiques dans un four maintenant une température $T_0 = 80^\circ\text{C}$. Chaque petite bille a un diamètre $D = 1 \text{ cm}$. La densité du verre est $d = 2,5$. Ces petites billes sont plongées dans le calorimètre précédent contenant une masse $m_1 = 100 \text{ g}$ d'eau à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$. La température du mélange à l'équilibre est $T = 25^\circ\text{C}$. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique de la capacité massique du verre. (944,6)

Exercice 4

On souhaite évaluer la température maximale atteinte par 100 mL d'eau, initialement à 298K, auxquels ont été ajoutés 230 mg de sodium métallique (sous 1bar), dans ces conditions supposées adiabatiques.

- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. On la supposera totale dans la suite.
- Calculer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.

(302K)

Données à 298K

	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{Na}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-240	-230	-290		
$C_p^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	50	-150	80	30	30

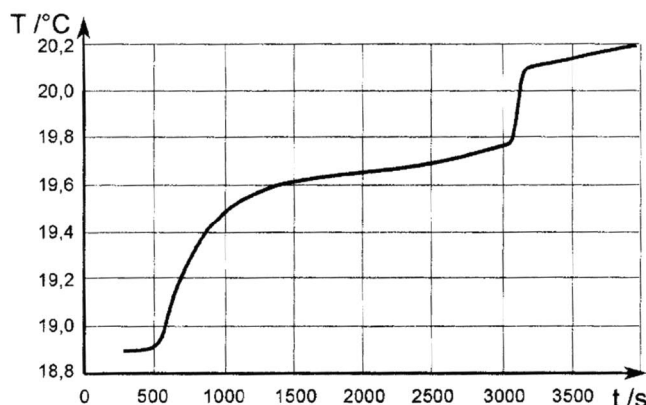
$$M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice 5

En présence d'ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(aq)}$, l'aluminium métallique $\text{Al}_{(s)}$ est oxydé quantitativement en $\text{Al}(\text{OH})_4^-_{(aq)}$. On mesure l'enthalpie de réaction de cette oxydation par calorimétrie.

Protocole expérimental

De la soude à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placée dans un calorimètre puis 21,8 mg d'aluminium en poudre sont ajoutés. La température est tracée en fonction du temps. Une fois la réaction terminée, une résistance électrique de 10Ω est introduite dans le calorimètre et un courant d'intensité constante $I = 0,52 \text{ A}$ traverse la résistance pendant 60 s. La courbe suivante est obtenue :

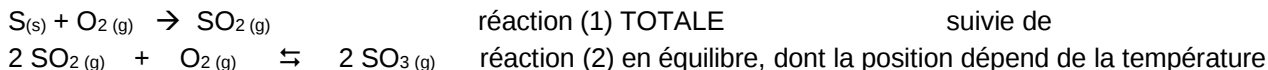


- Écrire l'équation d'oxydation de l'aluminium métallique en présence d'ions hydroxyde, sachant que du dihydrogène gazeux est produit. On prendra un coefficient stœchiométrique de 1 pour l'aluminium.
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction en précisant la démarche et les hypothèses. On considérera que la capacité thermique totale du système (calorimètre + solution) notée C ne varie pas pendant l'expérience.

$$M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice 6 (Problème) :**Partie 1 : Étude de la production de trioxyde de soufre**

Le trioxyde de soufre est obtenu par oxydation du soufre , en présence d'un important excès d'air. Les deux réactions intervenant dans deux réacteurs successifs sont :

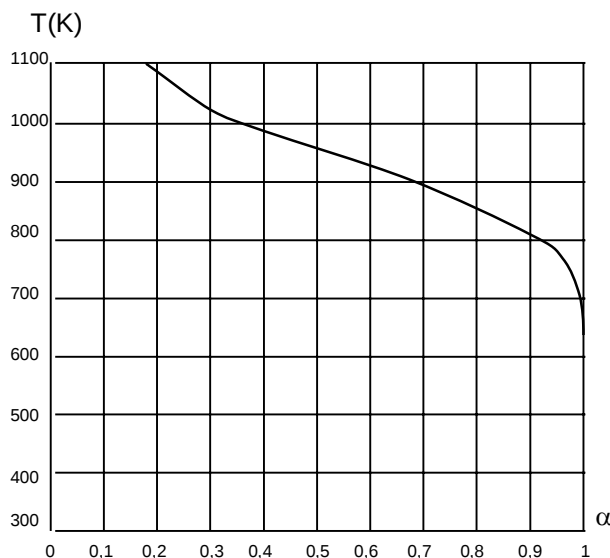


On mesure l'avancement de la réaction (2) par le taux de conversion α de dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, défini par le nombre de moles de trioxyde de soufre réellement obtenu, divisé par le nombre de moles de trioxyde de soufre que l'on aurait obtenu si la réaction était totale.

L'air sera assimilé à un mélange dioxygène / diazote dans des proportions 1 : 4

- 1- Sachant que l'on introduit le soufre et l'air dans des proportions telles que S et O_2 soient des proportions 1 : 2 , exprimer l'avancement x de la réaction (2) à l'équilibre en fonction de α et n_0 , le nombre de moles initial de soufre.

L'évolution exacte du taux de conversion THEORIQUE, en fonction de la température (la pression P est constante) est représentée sur l'abaque suivant :



- 2- A partir de quelle valeur (approchée) de la température, le taux de conversion se met-il à chuter ? Sachant que d'un point de vue cinétique, la réaction (2) ne démarre que vers 600K, évaluer l'intervalle de travail possible.

Dans le contexte industriel, la conversion SO_2/SO_3 se déroule dans un réacteur d'oxydation catalytique à 4 étages. Dans chaque étage, adiabatique et isobare, la température des gaz passe de T_e à l'entrée à T_s à la sortie.

Considérons le premier compartiment, où l'oxydation de SO_2 commence à $T_e=693\text{K}$ sous 1 bar, durant un temps tel que le taux de conversion REEL atteint seulement $\alpha_1 = 0,65$.

- 3- Quelle est la composition molaire, en fonction de n_0 à la sortie du premier compartiment ?
- 4- Déterminer T_s , en considérant que la durée de contact est suffisante pour que le rendement α_1 soit atteint .
- 5- Comment imaginez-vous la suite des opérations jusqu'au 4° étage, afin d'obtenir un taux de conversion final de 99% ? (Cette question ne demande pas de calculs)

Partie 2 : Détermination expérimentale du taux de conversion réel α

SO_2 (g) et SO_3 (g) sont solubles dans l'eau selon les réactions simplifiées suivantes, supposées totales :



Le taux de conversion réel en sortie d'un étage est déterminé par dosage A/B d'une solution aqueuse obtenue par barbotage des gaz de sortie (12 L de gaz dans les conditions standard, à 298K) dans un litre d'une solution de soude faiblement concentrée ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Les réactions de dissolution sont supposées totales dans ces conditions. Le litre de solution ainsi obtenu est dosé par la soude molaire. On a obtenu la courbe de dosage donnée en Fig 1 page suivante.

Données : On rappelle que la première acidité de H_2SO_4 est forte . $\text{pK}_A (\text{HSO}_4^-) = 2$
 $\text{pK}_A (\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,8$; 7,2

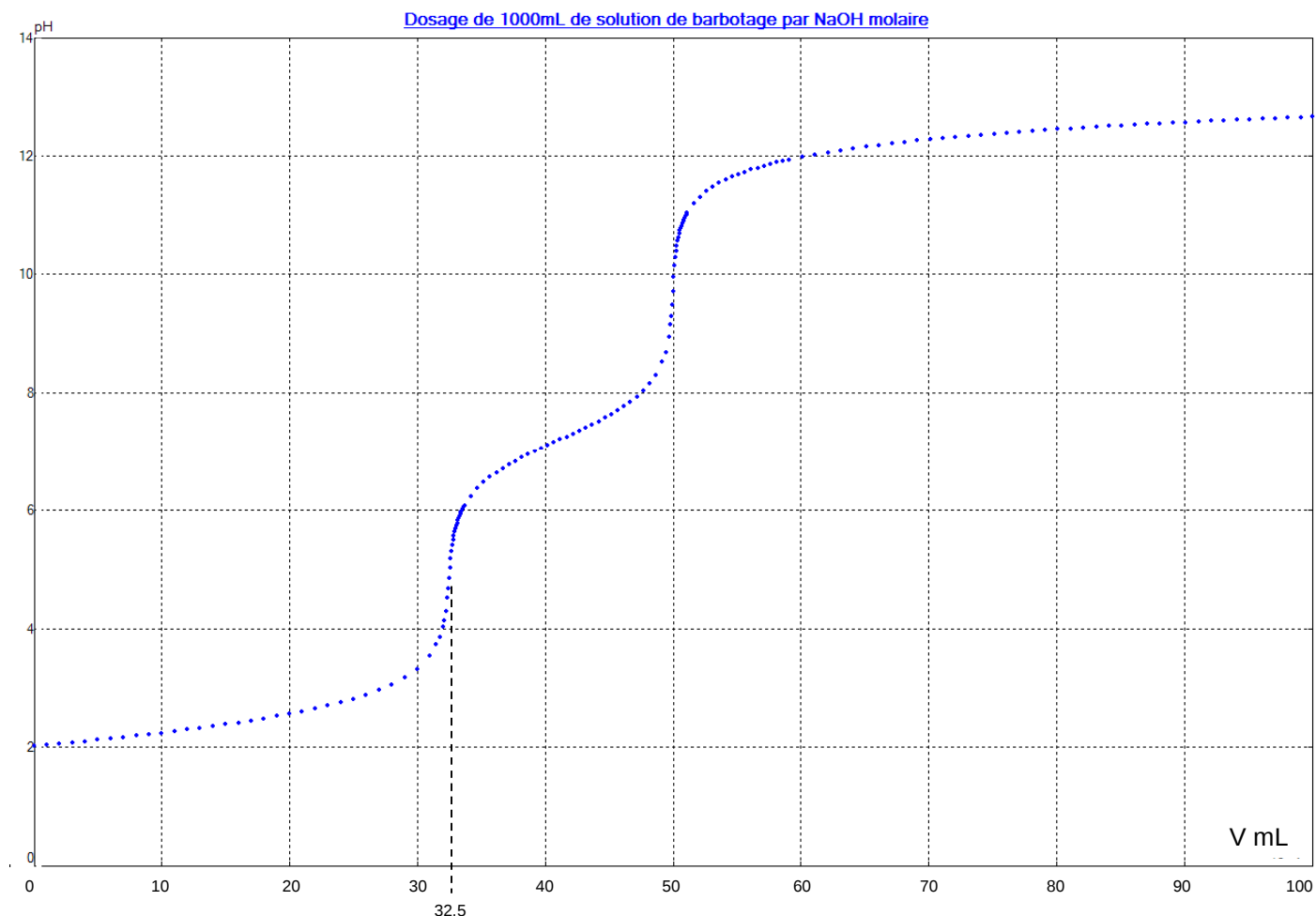


Fig 1

- 6- Déduire du pH à $V=0$ les espèces en quantité non négligeables dans le milieu.
- 7- Même question à $V = 32,5 \text{ mL}$.
- 8- Que s'est-il passé entre $V = 0$ et $V = 32,5 \text{ mL}$?
- 9- Que s'est-il passé entre 32,5 et 50 mL ?
- 10- Exploiter les volumes équivalents pour déterminer le nombre de moles de SO_2 (g) contenu dans les 12 L de barbotage ? Déterminer ce nombre n_{SO_2} . En déduire n_{SO_3} et le taux de conversion ainsi mesuré.
- 11- Retrouver par le calcul le pH à $V = 50 \text{ mL}$.

II-III LE SECOND PRINCIPE – ENTROPIE, ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

Données communes à tous les exercices : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

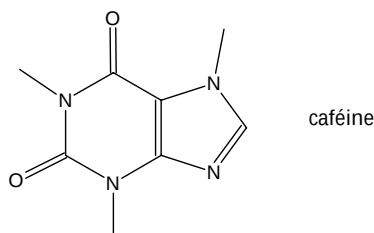
$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

Exercice 7

Le méthanol liquide a une masse volumique de $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ et une masse molaire de 32 g.cm^{-3} .

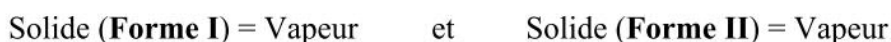
1. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol liquide lorsqu'il est soumis à une augmentation de pression de 1 mBar, à 25°C (à partir de $P=P^\circ=1 \text{ bar}$)
2. Calculer la variation du potentiel chimique, à 25°C pour la même variation de pression. On pourra considérer que le méthanol gazeux est un gaz parfait.
3. Commenter les résultats obtenus.

Exercice 8



La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température **forme II** (β -caféine) et la forme cristalline haute température **forme I** (α -caféine). La **forme II** est stable entre 25°C et T_{trs} , température dite de transition à laquelle elle se transforme en **forme I**. La **forme I** fond à 236°C .

On considère les équilibres solide-vapeur de chaque forme solide de la caféine avec leur vapeur selon :



Notations à utiliser obligatoirement pour la résolution de cette partie :

$\mu_{\text{I}}^{\text{s}}$ et $\mu_{\text{I}}^{\text{s}^\circ}$	Potentiel chimique et potentiel chimique standard de la forme I solide de la caféine
$\mu_{\text{II}}^{\text{s}}$ et $\mu_{\text{II}}^{\text{s}^\circ}$	Potentiel chimique et potentiel chimique standard de la forme II solide de la caféine
μ^{v} et μ^{v°	Potentiel chimique et potentiel chimique standard de la caféine vapeur
$P_{\text{sub I}}$ et $P_{\text{sub II}}$	Pression de sublimation relatives aux équilibres solide/vapeur des formes I et II de la caféine.

Un peu de théorie

Soit un système contenant une quantité de matière n_{s} d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_{g} de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.

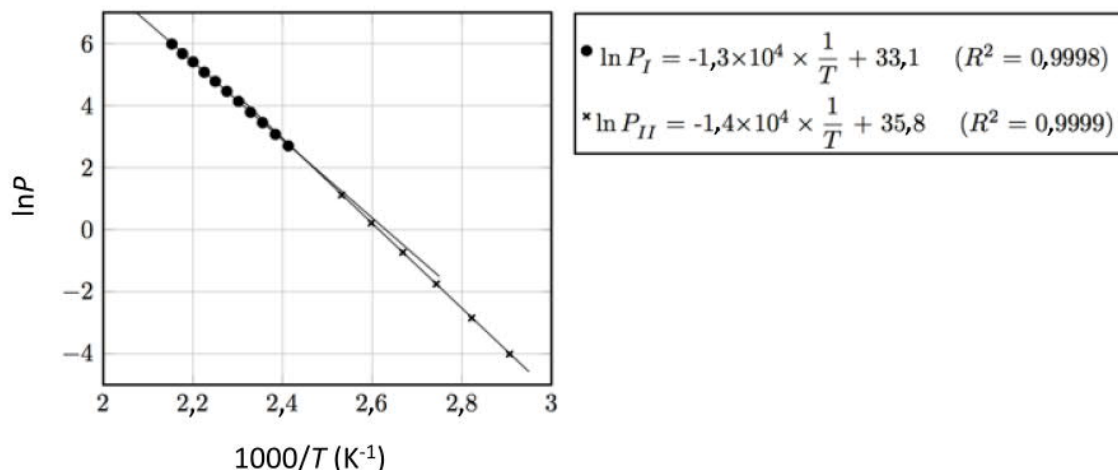
- Q1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un solide pur, à la température T et à la pression P . Simplifier cette expression si l'on travaille à des pressions proches de la pression atmosphérique. On utilisera cette simplification dans toute la suite du problème.
- Q2. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz, à la température T et à la pression P .
- Q3. Exprimer la différentielle totale de l'enthalpie libre dG en fonction de dV , dT , et des dn_i . Montrer, à partir de la définition de l'enthalpie libre G , et des 2 principes de la thermodynamique, que

$$\sum_i \mu_i \cdot dn_i = -T \delta_i S \quad \text{où } \delta_i S \text{ correspond à la création d'entropie interne du système.}$$

- Q4. Rappeler la condition d'évolution spontanée d'un système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.

Exploitation aux équilibres de sublimation de la caféine

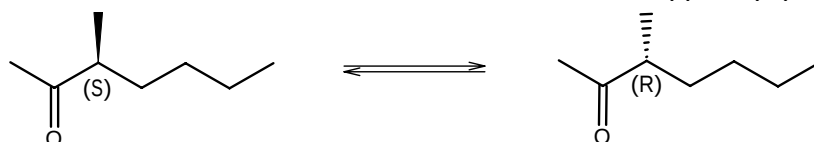
- Q5. Quelle relation entre les potentiels chimiques de la caféine solide et vapeur peut-on écrire, à l'équilibre de sublimation de chacune des formes I et II, à une température quelconque T.
- Q6. Vérifier que la forme la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.
- On donne ci-dessous un graphique fournissant les pressions de sublimation, via $\ln P$, mesurées à différentes températures pour la forme II (point notés x) et pour la forme I (points notés •) de la caféine.



- Q7. Montrer que l'on retrouve sur ce graphe ce qui est énoncé dans l'introduction : " On appelle la forme basse température forme II et la forme cristalline haute température forme I ".
- Q8. A partir de la relation entre les potentiels chimiques des formes I et II à la température T_{trs} de transition (équilibre) entre les 2 formes, trouver une relation entre les pressions de sublimation des 2 formes à T_{trs} .
- Q9. Exploiter le graphique pour déterminer une valeur approchée de T_{trs} , puis exploiter les expressions mathématiques fournies de $\ln P_I$ et $\ln P_{II}$, pour obtenir une valeur plus précise de cette température.

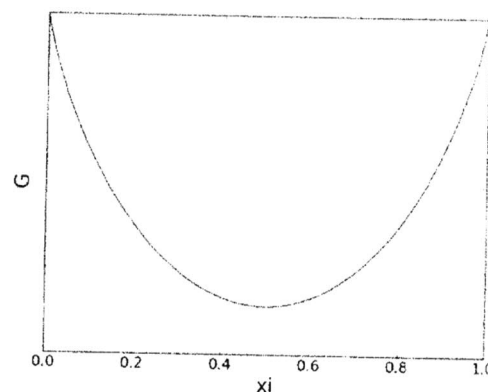
Exercice 9:

On considère la réaction d'isomérisation entre les deux cétones nommées R(-) et S(+).



Ces deux cétones sont à l'état liquide à la température de travail T et forment un mélange liquide idéal. On part d'un système contenant $n_0 = 1$ mol de réactif S. On se place à $P = P^\circ$ et à température T constante.

- Que signifient (+) et (-) qui accompagnent les noms des espèces en jeu dans la réaction ? Expliquer pourquoi $\mu_R^\circ = \mu_S^\circ$.
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de l'avancement x. Montrer que le système initial ne peut qu'évoluer et déterminer x à l'état final. Préciser l'évolution de l'activité optique de la solution.
- On a tracé ci-contre l'enthalpie libre G du système en fonction de l'avancement. Vérifier que l'évolution et l'état final du système sont en accord avec ce qui a été trouvé question 2.
- Montrer que la variation d'enthalpie $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} = -n_0 \cdot RT \cdot \ln 2$.



- Rappeler l'identité remarquable relative à G. En déduire l'expression de ΔS (défini comme ΔG). De la définition de G, en déduire alors ΔH .
- Commenter les résultats précédents. Quelle est la force motrice de la réaction ?