Thermodynamique chimique – Chapitre 2

Thermochimie du second principe – TD

Exercice 1 : Expression de la constante d'équilibre en fonction de la température

1. Énoncer la relation de Van't Hoff.
2. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
3. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, exprimer la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction pour une température T quelconque en fonction de la constante d'équilibre $K^\circ(T_0)$ pour une température T_0.

On définit la température d'inversion T_i de cette réaction telle que :

$$K^\circ(T_\text{i}) = 1.$$

4. Déterminer l'expression de la température d'inversion T_i pour cette réaction.

Exercice 2 : Évolution d'un système hétérogène

On considère la réaction en milieu hétérogène :

$$4\,\text{CuO}_{(\text{s})} = 2\,\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$$

pour laquelle la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^\circ = 0{,}122$ à 1273 K. Un récipient de volume $V = 10\,\text{L}$, maintenu à la température $T = 1273\,\text{K}$, contient initialement :

- 0,10 mol de $\text{CuO}_{(\text{s})}$;
- 0,01 mol de $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$;
- n_0 mol de $\text{O}_{2(\text{g})}$.

1. Déterminer la composition du système dans l'état final si $n_0 = 0{,}01\,\text{mol}$.
2. Déterminer la composition du système dans l'état final si $n_0 = 0{,}02\,\text{mol}$.

Exercice 3 : Formation d'aluminium à partir d'alumine

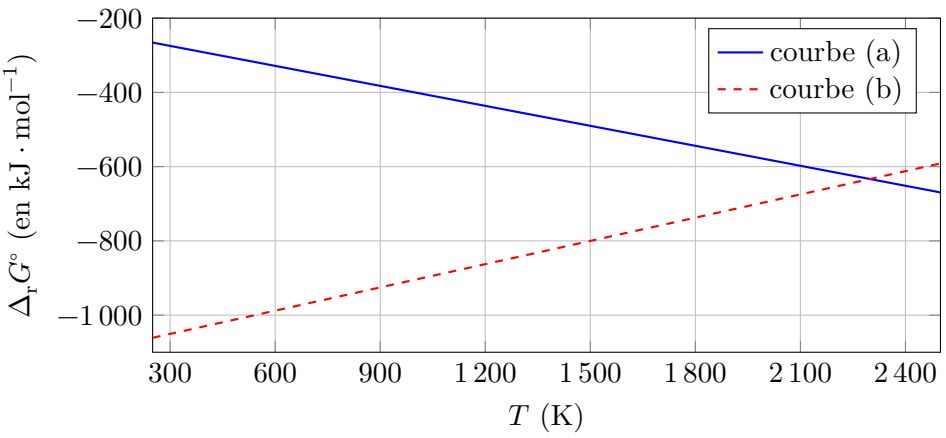
On représente ci-dessous l'évolution de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, sur l'intervalle compris entre 250 K et 2 500 K :

- pour la réaction (R1) dont l'équation-bilan est :

$$\frac{4}{3}\,\text{Al}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \frac{2}{3}\,\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$$

- pour la réaction (R2) dont l'équation-bilan est :

$$2\,\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\,\text{CO}_{(\text{g})}.$$



1. Quelle approximation permet de justifier que l'enthalpie libre standard de réaction évolue de façon linéaire avec la température ?

2. Attribuer les réactions (R1) et (R2) aux courbes (a) et (b) en tenant compte de l'état physique des réactifs et des produits pour chaque équation-bilan.

3. À partir des réactions précédentes, établir l'équation-bilan de la réaction (R3) correspondant à la formation d'aluminium métallique à partir d'oxyde d'aluminium et de carbone solide, sans production de dioxygène.

4. À l'aide des courbes, déterminer l'intervalle de température pour lequel la réaction (R3) présente une constante d'équilibre thermodynamique $K^\circ > 1$.

Exercice 4 : Synthèse du trioxyde de soufre

La synthèse industrielle du trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$ est réalisée à la température $T = 693\,\text{K}$ selon la réaction :

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,SO_{3(g)}$$

où la constante d'équilibre à cette température est $K^\circ = 2{,}1.10^5$.

On donne les enthalpies standards de formation à 25°C : $\Delta_f H^\circ_{SO_{2(g)}} = -297\,\text{kJ·mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ_{SO_{3(g)}} = -398\,\text{kJ·mol}^{-1}$.

Un réacteur contient initialement $n_1 = 6{,}5\,\text{mol}$ de $SO_{2(g)}$, $n_2 = 11{,}5\,\text{mol}$ de $O_{2(g)}$ et $n_3 = 82{,}0\,\text{mol}$ de $N_{2(g)}$.

1. Exprimer le quotient réactionnel en fonction de l'avancement ξ de la réaction.

On définit le rendement thermodynamique α d'une réaction chimique tel que :

$$\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$$

avec ξ_f l'avancement final et ξ_{max} l'avancement maximal si la réaction est totale.

2. Déterminer la pression P dans le réacteur, sachant que le rendement thermodynamique est $\alpha = 99\%$.

3. Comment évolue le rendement si on augmente la pression ?

4. Comment évolue le rendement si on augmente la quantité de diazote $N_{2(g)}$?

5. Comment évolue le rendement si on augmente la température ?

Exercice 5 : Réduction du monoxyde de germanium

On introduit dans une enceinte vide de volume $V = 30\,\text{L}$ maintenue à une température $T = 950\,\text{K}$ une quantité $n_0 = 10\,\text{mol}$ de monoxyde de carbone $CO_{(g)}$. Il s'établit alors un équilibre de dismutation :

$$2\,CO_{(g)} = C_{(s)} + CO_{2(g)}$$

dont la constante d'équilibre à cette température est $K_1^\circ = 2{,}0$.

1. Calculer les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.

On ajoute ensuite du monoxyde de germanium $GeO_{(s)}$ dans l'enceinte, sachant que la réaction de réduction du monoxyde de germanium par le monoxyde de carbone se réalise suivant l'équilibre :

$$GeO_{(s)} + CO_{(g)} = Ge_{(s)} + CO_{2(g)}$$

dont la constante d'équilibre à cette température est $K_2^\circ = 0{,}80$.

2. Pourquoi le monoxyde de germanium n'est-il pas réduit dans ces conditions ?

À température fixée, on augmente progressivement le volume V de l'enceinte.

3. À partir de quel volume V' la réduction du monoxyde de germanium débute-t-elle ?

4. À partir de quel volume V'' le carbone solide $C_{(s)}$ disparait-il de l'enceinte ?

Exercice 6 : Équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$ peut se dismuter sous centaines conditions selon l'équation-bilan :

$$H_2O_{2(aq)} = H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}.$$

On donne ci-dessous les enthalpies standards de formation et les entropies molaires standards des différentes espèces à la température $T = 298\,\mathrm{K}$.

	$H_2O_{2(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ $(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	-190	-290	0
S°_m $(\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})$	140	70	200

1. Pourquoi cette réaction est-elle qualifiée de dismutation ?

2. Pourquoi l'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est-elle nulle ?

3. Quel est l'effet d'une augmentation de température isobare sur cet équilibre de dismutation ?

4. Quel est l'effet d'une augmentation de pression isotherme sur cet équilibre de dismutation ?

5. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à la température $T = 298\,\mathrm{K}$.