

Exercice 1

On étudie la réaction de synthèse de l'eau à partir d'un mélange équimolaire d'air ($4N_2 + O_2$) et de dihydrogène contenu dans un récipient indilatable de 1 litre sous la pression atmosphérique. La température ambiante est de $20^\circ C$. Après avoir provoqué la réaction, on attend que l'équilibre thermique soit réalisé.

- 1) Calculer le nombre de moles de chaque gaz (O_2 , N_2 et H_2) introduit initialement dans le récipient. On considèrera les gaz parfaits et on notera n_0 le nombre de moles de dihydrogène initial qui sera aussi le nombre de moles d'air puisque le mélange est équimolaire.

1L de gaz correspond à $n = PV/RT = (1.013 \cdot 10^5 \times 0.001) / (8.314 \times (20+273.15)) = 0.0415$ mol
 Initialement, on a 0,5 L de dihydrogène soit $n_0 = n/2 = 0.02075$ mol et le même nombre de moles d'air réparti de la façon suivante : 0,1L de dioxygène et 0,4L de diazote soit $0.2 \times n_0 = 4.15 \cdot 10^{-3}$ mol en O_2 et $0.8 \times n_0 = 1.66 \cdot 10^{-2}$ mol de diazote.

- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et faire un bilan molaire en fonction de l'avancement de la réaction. Calculer ce dernier en déterminant le réactif limitant.

$t=0$	$H_2(g)$	+	$\frac{1}{2} O_2(g)$	\rightarrow	$H_2O(l)$ à $20^\circ C$	$N_2(g)$
	0.02075		0.00415			0.0166
t	$0.02075 - \xi$		$0.00415 - \frac{1}{2} \xi$		ξ	0.0166
	$\xi = 8.3 \cdot 10^{-3}$ mol le dioxygène est le réactif limitant.					

- 3) Calculer le nombre de moles total de gaz à l'état final et en déduire la pression finale.

$$P_f = n_f RT/V \text{ or } n_f = 0.02075 - 8.3 \cdot 10^{-3} + 0.0166 = 0.02905 \text{ mol attention de ne pas oublier le diazote.}$$

$$P_f = 0.02905 \times 8.314 \times 293.15 / 0.001 = 70\ 802 \text{ Pa soit environ } 0.71 \text{ bar.}$$

- 4) Calculer le taux de conversion du dihydrogène.

$$\tau(H_2) = n_0(H_2) - n(H_2) / n_0(H_2) = 0.02075 - 0.01245 / 0.2075 = 40\%$$

- 5) Donner la composition finale du mélange gazeux (fraction molaire ainsi que pression partielle).

$$n(H_2) = 0.01245 \text{ mol; } n(H_2O) = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol; } n(N_2) = 0.0166 \text{ mol}$$

$$x(H_2) = n(H_2) / n = 0.01245 / 0.02905 = 0.43$$

$$P(H_2) = x(H_2)P = 0.3 \text{ bar}$$

$$x(N_2) = n(N_2) / n = 0.0166 / 0.02905 = 0.57$$

$$P(N_2) = x(N_2)P = 0.41 \text{ bar}$$

Exercice 2 : Détermination de la capacité calorifique d'un calorimètre.

300 g d'eau sont placés dans un calorimètre et après équilibre thermique, on relève la température $T_1 = 20,78^\circ C$. On ajoute alors 200 g d'eau à $T_2 = 28,94^\circ C$ et on observe une température finale $T_3 = 23,78^\circ C$. Déterminer la capacité calorifique du calorimètre.

$$(m_1 \text{ g d'eau + calorimètre}) \text{ à } T_1 = 20,78^\circ C \rightarrow T_3 = 23,78^\circ C : Q_1$$

$$m_2 \text{ g d'eau à } T_2 = 28,94^\circ C \rightarrow T_3 = 23,78^\circ C : Q_2$$

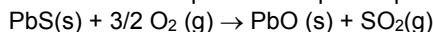
système adiabatique : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$(m_1 + m_{calo}) C_{eau}(T_3-T_1) + m_2 C_{eau}(T_3-T_2) = 0$$

$$m_{calo} = m_2(T_2-T_3) - m_1(T_3-T_1)/(T_3-T_1) \text{ d'où } m_{calo} = 44 \text{ g soit } C_{calo} = m_{calo} \times C_{eau} / M_{H2O} = 184 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 3

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène : PbS. Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante a pour équation-bilan :



Afin de décomposer PbSO₄ qui se forme au cours du grillage, la température doit au moins être égale à 950°C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1 114°C, température de fusion de PbS.

- 1) A l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298K.
Conclure.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{PbOs}) + \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2\text{g}) - \Delta_f H^\circ (\text{PbSg}) = - 413 \text{ kJ/mol réaction exothermique}$$

- 2) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1223 K. Calculer sa variation relative entre 298K et 1223 K.
Conclure.

1223K < T_{fusion de PbS} donc on peut appliquer la relation de Kirchhoff

$$\Delta_f H^\circ_{1223} = \Delta_f H^\circ_{298} + \int_{298}^{1223} \Delta_f C_p^\circ dT$$

$$\text{avec } \Delta_f C_p^\circ = C_p^\circ(\text{PbOs}) + C_p^\circ(\text{SO}_2\text{g}) - C_p^\circ(\text{PbSg}) - \frac{3}{2} C_p^\circ(\text{O}_2\text{g}) = -3.96 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ_{1223} = -413.8 \cdot 10^3 - 3.96(1223-298) = -417 \text{ kJ/mol. Peu de variation.}$$

- 3) Que se passe t-il si on dépasse la température de fusion de PbS ?

Si on dépasse la température de fusion de PbS, on ne peut plus appliquer Kirchhoff car il y a un changement d'état à prendre en compte.

Exercice 4 : détermination d'une énergie réticulaire

- 1) Donner la définition d'une énergie réticulaire.

Energie à fournir pour dissocier un mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux.

- 2) Comment peut-on accéder à sa valeur ?

Par un cycle de Born-Haber.