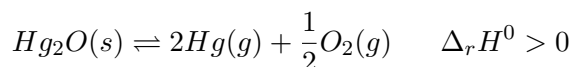


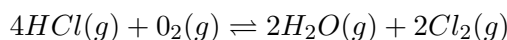
TD Thermochimie : Déplacement des équilibres
Exercice : 1 *Dissociation de l'oxyde de mercure(I) : Hg_2O*

Porté à une température voisine de 400 °C, cet oxyde donne lieu à l'équilibre hétérogène :



On introduit à 25 °C, dans un récipient vide, Hg_2O , puis on porte l'ensemble à 700 K.

1. Quelle est la variance du système à l'équilibre ?
2. À partir de cet état d'équilibre, étudier l'influence :
 - (a) d'une augmentation de température ;
 - (b) d'une augmentation de pression ;
 - (c) d'une addition isobare et isotherme de dioxygène ;
 - (d) d'une addition isobare et isotherme de diazote ;
 - (e) d'une addition isochore et isotherme de diazote ;

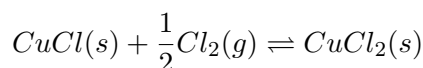
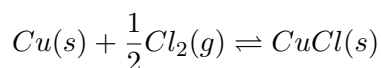
Exercice : 2 *Équilibre de Deacon*


Le système , à l'équilibre, à la température T et sous la pression totale de 4 bar contient : $n_1 = 0,3$ mol de HCl ; $n_2 = 0,012$ mol de O_2 ; $n_3 = 0,45$ mol de H_2O ; $n_4 = 0,72$ mol de Cl_2 .

1. Quelle est la variance du système à l'équilibre ?
2. Dans quel sens évoluerait un système obtenu en mélangeant les quatre gaz avec une pression partielle de 1 bar ?
3. À partir de l'état d'équilibre de la question a), on provoque l'addition isobare et isotherme :
 - de dioxygène ;
 - d'air ($1O_2 + 4N_2$)
 - de dichlore.
 Quel sera, dans chaque cas, le sens de déplacement de l'équilibre ?

Exercice : 3 *Étude des chlorures de cuivre*

L'action du dichlore sur le cuivre conduit à étudier les deux réactions équilibrées suivantes :



1. Déterminer la variance de chacun des systèmes. Quelle conclusion en tire-t-on ?
2. Établir, en fonction de la température, la variation de l'enthalpie libre standard de ces deux réactions.
3. Reporter sur un même graphique les relations précédentes en fonction de la température (on se limitera à l'intervalle de 0 à 400 °C).
4. Préciser la nature des domaines d'équilibres et déterminer la zone d'existence de chaque espèce. Justifier la réponse.
5. Montrer que CuCl solide ne se dismute pas en $Cu(s) + CuCl_2(s)$ quelle que soit la température.

6. Du dichlore, sous la pression constante de 1,5 bar, circule dans un tube en cuivre à la température de 300 °C.
 Le métal est-il attaqué? Si oui, quels sont les produits formés? Obtient-on le même résultat à 0°C?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard considérées comme constantes sur l'intervalle 0-400°C.

Espèce	Cu(s)	CuCl(s)	$CuCl_2(s)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	0	-137	-218,3	0
$S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	33,2	87,6	108,2	223

Exercice : 4 *Dissociation du chlorure d'ammonium*

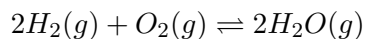


À 520 K, la pression dans un réacteur contenant initialement NH_4Cl solide et vide d'air, s'établit à 0,05 bar.

1. Quelle est la variance du système à l'équilibre? Conséquences?
2. Dans un réacteur de volume $V=4,27$ l maintenu à 520 K, on introduit 0,02 mole de NH_4Cl et 0,02 mole de $NH_3(g)$. Calculer la composition du système à l'équilibre.
3. On ajoute dans le réacteur 10^{-3} mole d'ammoniac, que se passe-t-il?

Exercice : 5 *Synthèse de l'eau*

Un mélange en équilibre, réalisé en présence d'air (de composition $O_2 + 4N_2$), contient n_{2e} mole d' O_2 , n_{1e} mole de H_2 , n_{3e} mole de H_2O et n_4 moles de N_2 (considéré comme inactif) à $T=1500$ K et sous la pression totale $P=1$ bar.



Sans changer T et P, on introduit au sein de ce mélange dn mole d'air, en très petite quantité.

1. Calculer la variation d'affinité $d\mathcal{A}$ qu'il en résulte en supposant que l'équilibre n'évolue pas (état bloqué). On exprimera $d\mathcal{A}$ en fonction de R, T, n_{2e} , dn et $n_{T,g} = n_{1e} + n_{2e} + n_{3e} + n_4$.
2. En déduire le sens de déplacement de l'équilibre. Discuter.