

DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE

2^{ème} SEMESTRE

(Durée 1H 30min)

PROBLEME

On étudie la réaction chimique suivante :



- 1) Calculer la variance du système. Interpréter.
- 2) On introduit dans un récipient indéformable et vide de volume 15 litres, 0,806 mole de bromure cuivrique CuBr_2 solide. Le récipient est porté et maintenu à 560 K.
Sachant qu'à l'équilibre le nombre de mole de CuBr_2 ayant réagi est de 0,646 moles :
 - a- Déterminer la composition (en mole) du système à l'équilibre.
 - b- Donner l'expression de la constante d'équilibre à 560 K. Calculer cette constante.
- 3) On trouve dans les tables de données thermodynamiques (état standard défini sous 1 bar à 298 K) les valeurs suivantes :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CuBr}_2(\text{s})$	-138,9	-
$\text{CuBr}(\text{s})$	-105,0	+91,6
$\text{Br}_2(\text{g})$	+30,7	+245,4

$\Delta_f H^\circ$ et S° représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard.

En supposant qu'entre 298 K et 560 K, les valeurs de $\Delta_r H^\circ(1)$ et $\Delta_r S^\circ(1)$ de la réaction (1) restent constantes :

- a- Calculer $\Delta_r H^\circ(1)$. Commenter.
 - b- Calculer à 298K $\Delta_r S^\circ(1)$. Commenter puis déduire $S^\circ \text{CuBr}_2(\text{s})$.
- 4) On introduit toujours à 560 K, 1 mole de CuBr_2 solide dans un récipient vide.
 - a- Quel volume minimum doit avoir le récipient pour qu'à l'équilibre tout le bromure cuivrique CuBr_2 soit dissocié ?
 - b- Le volume du récipient est fixé à 5,25 litres.
 - i) Préciser, à l'équilibre, la pression dans le récipient
 - ii) Calculer la composition (en mole) du système à l'équilibre.

Donnée $R = 0,083 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

EXERCICE

On étudie à 298°K et en phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre suivante:



On donne : $\Delta_r H^\circ = -197,8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = -188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 1) a) Quel est l'effet de l'augmentation de la température sur cet équilibre ? Justifier.
b) Quel est l'effet de l'ajout, à T et P constantes, de l'azote (N_2) sur cet équilibre ? Justifier.
- 2) En supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T puis montrer que :

$$\ln K^\circ_{(T)} = \frac{2,38 \cdot 10^4}{T} - 22,6$$

- 3) On part d'un mélange stœchiométrique de SO_2 et O_2 (n_0 = nombre de moles initial de SO_2 ; $n_0/2$ = nombre de moles initial de O_2).

On définit le taux d'oxydation de SO_2 (ρ) par :

$$\rho = \frac{\text{nombre de moles de } \text{SO}_2 \text{ ayant réagit}}{\text{nombre de moles de } \text{SO}_2 \text{ initial}}$$

- a) Exprimer $K^\circ_{(T)}$ en fonction de ρ et de la pression totale à l'équilibre P.
- b) On fixe la température à 723 K. Quel doit être la pression totale à l'équilibre pour avoir un taux (ρ) égal à 98% ?