

DEVOIR DE CONTROLE CHIMIE GENERALE

2^{ème} SEMESTRE

- Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie.

Exercice N°1 :

Le carbonate de baryum ($BaCO_{3(s)}$), aussi nommé withérite, est un composé chimique utilisé comme rodenticide ainsi que dans la préparation des briques, de la glaçure et du ciment. Ce composé se décompose selon la réaction suivante :



1. Calculer, à $T = 298\text{ K}$, chacune des grandeurs thermodynamiques suivantes :

- a) l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H_{298K}^0$ puis commenter son signe.
- b) l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G_{298K}^0$ puis commenter sa valeur.

2.

- a) Prévoir, sans faire de calcul et en justifiant votre réponse, le signe de l'entropie standard de cette réaction $\Delta_r S_{298K}^0$.
- b) Calculer l'entropie absolue de $CO_{2(g)}$ à 298 K .
- c) Déduire l'entropie absolue de $CO_{2(g)}$ à 400 K .

3. A partir de quelle température cette réaction devient-elle spontanée ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

Données

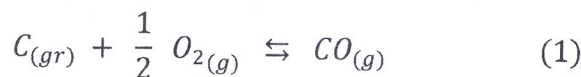
- Les enthalpies de formation et les entropies absolues à l'état standard à 298°K :

Composé	$BaCO_{3(s)}$	$BaO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H_{298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1211	-553,5	-393,51
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	112	70,43	?
$\Delta_f G_{298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1132	-525,1	-394,36

- L'expression de la capacité calorifique molaire standard de CO_{2g} ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) en fonction de la température : $C_p^0(CO_{2(g)}) = 43,9 + 8,4 \cdot 10^{-3} T$.

Exercice N°2 :

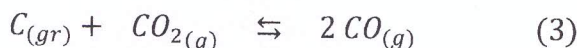
Soit les deux équilibres (1) et (2) de combustion du carbone graphite d'équations :



Leurs constantes d'équilibre K_1^0 et K_2^0 s'expriment en fonction de la température T par :

$$\ln K_1^0 = \frac{13429,7}{T} + 10,536 \quad ; \quad \ln K_2^0 = \frac{47380}{T} + 0,0989$$

1. Soit la constante de l'équilibre K_3^0 associée à la réaction d'équation suivante :



a) Montrer que :

$$K_3^0 = \frac{(K_1^0)^2}{K_2^0}$$

b) Dédurre l'expression de $\ln K_3^0$ en fonction de T.

c) Donner l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^0$ en fonction de la température T.

2.

a) En appliquant la loi de Vant' Hoff, calculer les enthalpies de formation de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$.

b) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_3^0$ de la réaction (3) par deux méthodes différentes. Dédurre l'influence de la température à pression constante sur cet équilibre

3. On considère l'équilibre (3).

a) Calculer la variance du système. Interpréter la valeur trouvée.

b) Peut-on choisir arbitrairement :

i) la pression, la température et le nombre de mole de $CO_{2(g)}$.

ii) la pression, la température, le volume et le nombre de mole de $CO_{2(g)}$.

iii) les fractions molaire de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$.

iv) la pression et fraction de $C_{(gr)}$.

4. Etudier quantitativement l'évolution du système (3) initialement à l'équilibre lors :

a) d'une augmentation de la pression à température constante.

b) de l'addition d'un gaz inerte :

i) à température et volume constants.

ii) à température et pression constantes.

c) de l'addition d'une faible quantité de $C_{(gr)}$

Donnée: la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.