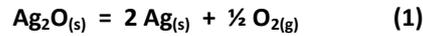


Devoir maison 3 – à rendre le jeudi 28 novembre 2013 :

## Thermodynamique : Equilibres chimiques

### Oxyde d'argent

On considère la réaction d'équation chimique suivante :



On donne l'enthalpie libre de la réaction en fonction de la température sur l'intervalle de température considéré :

$$\Delta_r G^\circ(T) = A - BT \text{ avec } A = 29,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } B = 63,0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

- Définir et calculer la variance du système siège de l'équilibre (1). Commenter la valeur obtenue.
- Peut-on fixer indépendamment la température et la pression dans le système pour atteindre l'équilibre ?
- On s'intéresse à la constante d'équilibre thermodynamique.
  - Définir la constante d'équilibre d'un équilibre chimique. Quelle est sa dimension ?
  - Calculer la valeur de  $K^\circ_1$  à la température  $T_1 = 450 \text{ K}$ .
  - Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction à une température  $T$ .
  - Commenter les signes de ces deux valeurs.
- A  $T = 300 \text{ K}$ , on considère un morceau d'argent dans de l'air composé à 20 % de dioxygène. La pression totale est fixée à 1,0 bar.
  - Calculer l'affinité chimique de la réaction dans l'air. Pourquoi est-il nécessaire d'astiquer l'argenterie régulièrement ?
  - A quelle température  $T_2$  l'équilibre chimique peut-il être établi si la pression partielle en  $\text{O}_{2(g)}$  est égale à 0,20 bar ? Calculer cette valeur.
- On place une quantité  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  d'oxyde d'argent dans un récipient initialement vide, de volume constant  $V_0 = 1,0 \text{ L}$ , maintenu à la température  $T_1 = 450 \text{ K}$ .
  - Calculer les quantités de matière de chacun des constituants lorsque la réaction s'arrête.
  - L'état final est-il un état d'équilibre chimique ?
- On place une quantité  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  d'oxyde d'argent dans un récipient initialement vide, de volume variable  $V$ , maintenu à la température  $T_1$ .
  - Déterminer le volume  $V_1$  tel que, pour tout volume  $V > V_1$ , tout l'oxyde d'argent est consommé.
  - Que se passe-t-il lorsqu'on augmente le volume  $V$  à partir de la valeur zéro ? On distinguera les cas où le volume est plus petit ou plus grand que  $V_1$ .
  - En déduire la représentation graphique de la pression finale  $P$  dans le récipient en fonction de  $V$ . Identifier clairement le domaine de volume où l'équilibre chimique (1) est réalisé.
- On introduit une quantité  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  d'oxyde d'argent, initialement à la température  $T_1 = 450 \text{ K}$ , dans un récipient calorifugé de volume constant  $V_0 = 1,0 \text{ L}$ , initialement vide. On aboutit à un état d'équilibre chimique dont la température est  $T_3$  et pour laquelle  $\xi$  moles d'oxyde d'argent ont été consommées.
  - La température  $T_3$  sera-t-elle supérieure, inférieure ou égale à  $T_1$  ? Justifier.
  - Montrer que la réaction chimique se produit à énergie interne constante.
  - On considère une transformation fictive en deux étapes :
    - Première étape :  $n_0$  mol d'oxyde d'argent sont portées de la température  $T_1$  à  $T_3$
    - Deuxième étape : la réaction chimique (1) se produit à température  $T_3$  constante
    - Justifier que la variation d'enthalpie calculée pour la transformation fictive en deux étapes est la même que pour la transformation réelle
    - Exprimer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système au cours de la réaction chimique réelle en fonction de  $n_0$ ,  $\xi$ ,  $A$ ,  $T_1$ ,  $T_3$  et  $C$ , la capacité thermique molaire à pression constante de l'oxyde d'argent (on négligera la capacité thermique du réacteur dans ce calcul).
  - En utilisant le résultat du b), écrire sous forme littérale un système de deux équations liant  $\xi$  et  $T_3$ .
  - On donne  $C = 65,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Une résolution numérique du système précédent permet de calculer  $\xi = 9,5.10^{-3} \text{ mol}$ . Calculer  $T_3$ .