

Evaluation de rattrapage en Thermochimie 1H
1. Détermination d'une entropie molaire standard à T_1 (6 points/20)

On rappelle que :

- $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$; $\delta Q_{\text{rév}} = nc_v dT + l dV = nc_p dT + h dP$ où c_v et c_p sont les capacités thermiques isochore et isobare du corps, n la quantité, l et h deux coefficients.
- Dans les conditions standard $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

On lit dans une table qu'un constituant X a une entropie molaire standard à $T_0 = 298 \text{ K}$ de $S^\circ(X) = 72,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. On cherche à déterminer son entropie standard molaire à la température $T_1 = 548 \text{ K}$.

Pour cela on mesure par calorimétrie sa capacité thermique isobare à différentes températures.

On porte les valeurs de $\frac{c_p(T)}{T} = f(T)$ en fonction de T

T en K	298	348	398	448	498	548
f(T) en $\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,17	0,15	0,13	0,12	0,11	0,10
$S^\circ(T)$	72,1					

Compléter le tableau ci-dessus (valeurs de $S^\circ(T)$).

2. Etude de la solubilité du bromure de plomb (14 points/20)

On se propose d'étudier l'équilibre en solution aqueuse : $\text{PbBr}_2(\text{cr}) = \text{Pb}^{2+}_{(\text{hyd})} + 2 \text{Br}^{-}_{(\text{hyd})}$

On supposera que $\text{Pb}^{2+}_{(\text{hyd})}$ et $\text{Br}^{-}_{(\text{hyd})}$ sont des solutés.

Br^{-} est la base conjuguée de HBr.

On donne : Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

On lit dans une table : à $T_0 = 298 \text{ K}$

	$\text{PbBr}_2(\text{cr})$	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{hyd})}$	$\text{Br}^{-}_{(\text{hyd})}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-278,7	-1,7	-121,5
S° en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	161,5	10,5	82,4

1/(4 points) Calculer la constante de l'équilibre à T_0 , appelée constante de solubilité et notée $K_s(T_0)$.

2/(4 points) Justifier comment se déplace éventuellement cet équilibre si :

- On augmente la température.
- On diminue la pression.
- On ajoute une solution de bromure de sodium (sel ionique) ; l'ion sodium étant indifférent.

- On ajoute un acide fort.

3/(3 points) On introduit suffisamment de $\text{PbBr}_2(\text{cr})$ dans de l'eau pure à T_0 pour observer l'équilibre. Calculer les concentrations en $\text{Pb}^{2+}_{(\text{hyd})}$ et $\text{Br}^{-}_{(\text{hyd})}$ à l'équilibre.

4/(3 points) En supposant l'enthalpie standard de la réaction constante, calculer la constante d'équilibre à $T_1 = 368 \text{ K}$.