

**Exercice 1 :**

Soit la réaction suivante à 298K et à 1000K :  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

1) Calcul de  $\Delta S_{R,298K}^0$ , d'après la loi de Hess :

$$\Delta S_{R,298K}^0 = \sum nS_{\text{produits}}^0 - \sum nS_{\text{réactifs}}^0 = 2S_{\text{CO}}^0 - S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{C}}^0$$

$$\Delta S_{R,298K}^0 = 2 \times 197,9 - 213,6 - 5,7 \Rightarrow \Delta S_{R,298K}^0 = 176,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La relation de  $\Delta S_{R,T}^0$  en fonction de T :

$$\text{D'après la relation de KIRCHHOFF : } \Delta S_{R,T}^0 = \Delta S_{R,298K}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

Calcul de  $\Delta C_P$ , d'après la relation de Hess :

$$\Delta C_P = \sum nC_{P,\text{produits}} - \sum nC_{P,\text{réactifs}} = 2C_{P(\text{CO})} - C_{P(\text{CO}_2)} - C_{P(\text{C})} = 15 - 13,3 \cdot 10^{-3}T$$

$$\Delta C_P = (15 - 13,3 \cdot 10^{-3}T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{R,T}^0 = \Delta S_{R,298K}^0 + \int_{298}^T (15 - 13,3 \cdot 10^{-3}T) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{R,T}^0 = 176,50 + 15 \ln \frac{T}{298} - 13,3 \cdot 10^{-3}(T - 298)$$

$$\Delta S_{R,T}^0 = 95,01 + 15 \ln T - 13,3 \cdot 10^{-3}T$$

2) Calcul de  $\Delta H_{R,298K}^0$  :

$$\Delta H_{R,298K}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{produits}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{réactifs}}^0 = 2\Delta H_{f,\text{CO}}^0 - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0$$

$$\Delta H_{R,298K}^0 = 2 \times (-110,53) - (-393,51) = 172,45 \text{ kJ}$$

La relation de  $\Delta H_{R,T}^0$  en fonction de T :

$$\text{D'après la relation de KIRCHHOFF : } \Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T (15 - 13,3 \cdot 10^{-3}T) dT = \Delta H_{R,298}^0 + 15 \int_{298}^T dT - 13,3 \cdot 10^{-3} \int_{298}^T T dT$$

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + 15(T - 298) - 6,65 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2)$$

$$\Delta H_{R,T}^0 = 168,57 \cdot 10^3 + 15T - 6,65 \cdot 10^{-3}T^2$$

3) Calcul de  $\Delta G_{R,298K}^0$

$$\Delta G_{R,298}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta S_{R,298}^0 = 172,45 - 298 \times 176,5 \cdot 10^{-3} = 119,85 \text{ kJ}$$

$\Delta G_{R,298}^0 > 0 \Rightarrow$  à 298K la réaction est impossible, dans le sens direct (sans intervention extérieure).

Calcul de  $\Delta G_{R,1000K}^0$

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H_{R,T}^0 - T\Delta S_{R,T}^0$$



Deux méthodes pour calculer  $\Delta G_{R,1000K}^0$

- Calculons d'abord les valeurs de  $\Delta H_{R,1000K}^0$  et  $\Delta S_{R,1000K}^0$

$$\Delta S_{R,1000K}^0 = 95,01 + 15 \ln 1000 - 13,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 = 185,33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{R,1000K}^0 = 168,57 \cdot 10^3 + 15 \times 1000 - 6,65 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 = 176,92 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R,1000K}^0 = \Delta H_{R,1000K}^0 - T \Delta S_{R,1000K}^0 = 176,92 - 1000 \times 185,33 \cdot 10^{-3} = -8,41 \text{ kJ}$$

- Sans calcul de  $\Delta H_{R,1000K}^0$  et  $\Delta S_{R,1000K}^0$ . On cherche la relation de  $\Delta G_{R,T}^0$  en fonction de T puis on remplace T par 1000K

$$\Delta G_{R,T}^0 = 168,57 \cdot 10^3 + 15T - 6,65 \cdot 10^{-3} T^2 - T(95,01 + 15 \ln T - 13,3 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta G_{R,T}^0 = 168,57 \cdot 10^3 - 80,01T + 6,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 15T \ln T$$

$$\Delta G_{R,1000K}^0 = -8,41 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{R,1000K}^0 < 0 \implies \text{à } 1000\text{K la réaction est spontanée, dans le sens direct.}$$

Lorsque qu'on augmente la température de 298K à 1000K, il y'a inversion du signe de  $\Delta G^0_T$  et la réaction change de sens.

### Exercice 2 :

1- La réaction de dissolution s'écrit :  $\text{Urée(s)} \rightarrow \text{Urée(aq)}$

Les données sont à la température de 300 K, et à pression constante :

La quantité de chaleur absorbée  $Q_p = \Delta H^0$  de la réaction est donc :

$$\Delta H_{Dis,300K}^0 = \Delta H_{f,urée(aq)}^0 - \Delta H_{f,urée(s)}^0$$

$$\Delta H_{Dis,300K}^0 = -318,93 - (-332,85) = +13,92 \text{ KJ}$$

$\Delta H_{Dis,300K}^0 > 0$  : la réaction de dissolution de l'urée est endothermique (absorption de chaleur)

2- Il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre standard soit négative ( $\Delta G^0 < 0$ ) pour une réaction spontanée.

$$\text{On a } \Delta G_{Dis}^0 = \Delta H_{Dis}^0 - T \Delta S_{Dis}^0$$

$$\Delta G_{Dis}^0 < 0 \implies \Delta H_{Dis}^0 - T \Delta S_{Dis}^0 < 0 \text{ (Dissolution spontanée).}$$

$$\text{Donc : } -\Delta S_{Dis}^0 < \frac{\Delta H_{Dis}^0}{T} \implies \Delta S_{Dis}^0 > \frac{\Delta H_{Dis}^0}{T} \text{ soit } \Delta S_{Dis}^0 > \frac{13,92 \cdot 10^3}{300} = 46,4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{Dis}^0 > 0 \text{ (association entre les différentes molécules plus faibles).}$$

$$4 - \Delta G_{Dis,300K}^0 = \Delta G_{f,urée(aq)}^0 - \Delta G_{f,urée(s)}^0$$

$$\Delta G_{Dis,300K}^0 = -203,64 - (-196,96) = -6,68 \text{ kJ}$$



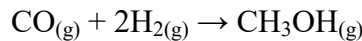
On calcule  $\Delta S^\circ$  à 300°K grâce à la relation  $\Delta G_{Dis,300}^0 = \Delta H_{Dis}^0 - T \Delta S_{Dis}^0$

$$\Delta S_{Dis}^0 = \frac{\Delta H_{Dis}^0 - \Delta G_{Dis,300K}^0}{T} = \frac{13,92 + 6,68}{300} = 68,67 \text{ J/K}$$

Cette valeur est évidemment supérieure à la valeur minimale calculée.

### Exercice 3 :

1- Détermination de la constante d'équilibre  $K_p$  à 309°C :



À 309°C la composition du mélange réactionnel, exprimée en fraction molaires, est:

$$x_{\text{H}_2} = 0,629; x_{\text{CO}} = 0,136; x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,235$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}} \quad \text{(1)-}$$

D'après la loi de Raoult :  $x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P_T} \quad \text{(2)-}$

$$\Rightarrow P_i = x_i \cdot P_T \quad \text{(3)-}$$

Remplaçant  $P_i$  par son expression (3) dans (1), on aura :

$$K_p = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} P_T}{(x_{\text{H}_2} P_T)^2 \cdot x_{\text{CO}} P_T} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{H}_2}^2 \cdot x_{\text{CO}} \cdot P_T^2}$$

$$\text{A.N: } K_p = \frac{0,235}{0,629^2 \times 0,136 \times 172,2^2} = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

2- Détermination de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K :

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298K}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à 298K, d'après la loi de Hess :

$$\Delta H_{R,298K}^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{R,298K}^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^0(\text{CO}) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2) = -201,2 + 110,5 = -90,7 \text{ kJ}$$

Calcul de l'entropie standard de la réaction à 298K, d'après la loi de Hess :

$$\Delta S_{R,298K}^0 = S_f^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S_f^0(\text{CO}) - 2S_f^0(\text{H}_2) = 238,0 - 197,9 - 2 \times 130,7 = -221,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{R,298K}^0 = \Delta H_{R,298K}^0 - T \cdot \Delta S_{R,298K}^0 = -90700 - 298 \times (-221,3)$$

$$\Delta G_{R,298K}^0 = -24752,6 \text{ J}$$



Expression des unités:

$$\Delta G_{Rx,298K}^0 = J - K \frac{J}{K}$$

3- En déduire la constante d'équilibre à 298 K.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{298K}^0}{RT}} = e^{\frac{24752,6}{8,32 \times 298}} = e^{9,98} = 2,18 \cdot 10^4$$

L'enthalpie libre standard à 582K :

$$\Delta G_{582}^0 = -RT \ln K_p = -8,32 \times 582 \ln 1,47 \cdot 10^{-4} = 53882,8 \text{ cal}$$

4- a) Influence de la température sur l'équilibre :

A 298K  $\Delta H < 0 \implies$  La réaction est exothermique.

D'après le principe de modération, lorsqu'on augmente la température la réaction se déplace dans le sens endothermique (le sens endothermique pour cette réaction est le sens inverse).

b) Influence de la pression sur l'équilibre:

1)  $\Delta n < 0$ ,  $P \nearrow \rightarrow$  sens (1).

2)  $\Delta n > 0$ ,  $P \nearrow \rightarrow$  sens (2).

3)  $\Delta n = 0 \rightarrow$  la variation de  $P$  n'a aucune influence sur l'équilibre.

Dans notre cas :  $\Delta n < 0$ ,  $P \searrow \rightarrow$  sens (2).

#### Exercice 4 :

L'équilibre est homogène et caractérisé par la constante :

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

La constante d'équilibre  $K_p$  ne varie qu'avec la température.

Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction, on applique la loi de Van'tHoff :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{Rx}^0}{R \cdot T^2}$$

Par intégration entre ( $T_1=1000K$  et  $T_2=2000K$ ):

$$\int_{K_{pT_1}}^{K_{pT_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H_{Rx}^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$



$$\ln K_{PT2} - \ln K_{PT1} = \frac{\Delta H_{Rx}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H_{Rx}^{\circ} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{PT2}}{K_{PT1}} = \frac{8,31 \times 10^3 \times 2 \cdot 10^3}{10^3} \ln \frac{3,61 \cdot 10^{-4}}{6,84 \cdot 10^{-9}} = 180,72 \text{ kJ}$$

On applique la loi de Hess pour calculer l'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^{\circ}$  de NO :

$$\Delta H_{Rx}^{\circ} = \sum \Delta H_{f,produits}^{\circ} - \sum \Delta H_{f,réactifs}^{\circ} = 2\Delta H_{f,NO}^{\circ}$$

$$\Delta H_{f,NO}^{\circ} = \frac{\Delta H_{Rx}^{\circ}}{2} = 90,36 \text{ kJ}$$