

**«EXERCICES ET PROBLEMES
CORRIGES DE THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE»**

Réalisé par les professeurs :

**NABIH Khadija
RHALIB KNIAZEVA Albina
CHERKAOUI EL MOURSLI Fouzia**

TABLE DES MATIERES

Préface	7
Avant-propos	9
Chapitre I : Loi des gaz parfaits et le premier principe de la thermodynamique	11
A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits	13
- Calcul de la constante du gaz parfait	13
- Calcul de la masse molaire et détermination de la formule chimique	13
- Fraction molaire et pression partielle d'un mélange gazeux ...	14
- Travail réversible isotherme d'un gaz parfait (détente et compression)	15
- Travail irréversible isotherme d'un gaz parfait (détente et compression)	15
- Variation de l'énergie interne et d'enthalpie	15
B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs	15
- Transformation d'un corps pur, variation de l'énergie interne et d'enthalpie	
- Variation de l'enthalpie et de l'énergie interne pour une transformation isochore	
- Variation de l'enthalpie et de l'énergie interne pour une transformation isobare	
- Calcul de la température d'équilibre de l'eau	
C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques	16
- Calcul de l'enthalpie standard de la réaction par la méthode algébrique	16
- Variation de l'énergie interne et d'enthalpie	17
- Application de la loi de Hess.	18
- Application de la loi de Kirchhoff	18
- Calcul de l'enthalpie standard de la réaction par la méthode du cycle ..	18
- Détermination d'une température de flamme	20
- Calcul de l'énergie de liaison	21
Corrigé des exercices du chapitre I	23
Chapitre II : Second principe de la thermodynamique	47
A. L'entropie système (gaz parfait, corps purs)	49
- L'entropie échangée (gaz parfait, corps purs).....	

- L'entropie créée (gaz parfait, corps purs)	
- L'entropie molaire standard absolue	
- L'entropie molaire standard de formation	
- La variation d'entropie d'une réaction chimique	
B. L'enthalpie libre	51
- L'enthalpie libre standard d'une réaction	
- L'enthalpie libre standard d'une transformation allotropique d'un corps chimique	
- Le sens d'évolution d'une réaction chimique	
Corrigé des exercices du chapitre II	54
Chapitre III : Les équilibres chimiques	65
A. Calcul de la constante d'équilibre	67
- Calcul de la constante d'équilibre K_p en fonction de la pression partielle	
- Calcul de la constante d'équilibre K_c en fonction de la concentration molaire	
- Calcul de la constante d'équilibre K_c en fonction de la fraction molaire	
- Calcul du coefficient de dissociation	
- Calcul de la variance	
B. Loi qualitative des équilibres	69
- Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression	
- Déplacement d'un équilibre avec modifications de la quantité des constituants	
- Application de la loi d'action de masse	
- Influence d'un diluant inerte	
- Calcul du coefficient de dissociation	
- Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température	
- Application de la règle des phases	
Corrigé des exercices du chapitre III	76
Tableau périodique	97

PREFACE

Le renforcement des capacités dans le domaine de la recherche scientifique et technologique a toujours été une priorité pour l'Organisation islamique pour l'Education, les Sciences et la Culture (ISESCO). Dans le cadre de ses différents programmes scientifiques, au titre de ses plans d'action à court, moyen et à long terme, l'ISESCO a accordé une attention particulière à la promotion d'une société fondée sur le savoir scientifique, et ce, afin d'asseoir les bases solides du développement scientifique et technologique.

Ainsi, l'ISESCO continue à encourager et à apporter son soutien pour la publication et la diffusion des ouvrages pédagogiques et scientifiques dans plusieurs disciplines afin d'aider la communauté scientifique au niveau des états membres à faire connaître les résultats des recherches et les informations les plus récentes menés dans les états membres.

La diffusion de cet ouvrage s'intitulant «*Exercices et problèmes corrigés de thermodynamique chimique*» vise à mettre à la disposition des étudiants de première année des facultés des sciences, un outil qui leur permettra d'acquérir une méthodologie rigoureuse de traitement des problèmes relatifs à une discipline importante à savoir, la thermochimie.

Nous témoignons notre gratitude aux auteurs de cet ouvrage qui est le fruit de plusieurs années de recherches appliquées à la faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, Royaume du Maroc. Leur précieuse contribution à la science reflète la place et le rôle actif de la femme dans la communauté scientifique des pays membres et de son apport à l'éducation scientifique et pédagogique modernes et à faire reconnaître les efforts et les réalisations des femmes musulmanes dans le domaine des sciences et de la technologie.

Puissent leurs travaux être profitables aux étudiants, aux chercheurs et aux professeurs et que cet ouvrage sera d'une grande utilité à la communauté scientifique des pays membres.

Dr Abdulaziz Othman Altwajri
Le Directeur Général

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de la première année des filières Sciences-Mathématiques-Physique (SMP), Sciences-Mathématiques-Chimie (SMC) et Sciences de la Vie (SVI) des facultés des sciences. Il comporte des exercices d'application concernant la loi du gaz parfait, le premier et le second principe de la thermodynamique et les équilibres chimiques.

Dans le premier chapitre, nous proposons des exercices de connaissances générales sur les gaz parfaits et sur le premier principe de la thermodynamique, afin de permettre aux étudiants d'acquérir les notions de base de la thermochimie.

Dans le Chapitre II, les exercices proposés traitent les parties concernant l'entropie molaire standard de formation, l'entropie molaire standard absolue, l'entropie de réaction ainsi que l'enthalpie libre (relation de Gibbs) relatifs au second principe.

Enfin le Chapitre III est consacré aux équilibres chimiques. Il permettra aux étudiants d'approfondir leurs connaissances notamment sur la loi de Le Chatelier, la relation de Van't Hoff et l'équilibre homogène et hétérogène.

Nous espérons que cet ouvrage, fruit des travaux d'encadrement et de formation que nous avons menés depuis de nombreuses années à la Faculté des Sciences de Rabat, sera d'une grande utilité pour les étudiants et leur permettra d'acquérir des bases solides en thermochimie.

Les auteurs

CHAPITRE I

**LOI DES GAZ PARFAITS ET LE PREMIER
PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

Définitions et notions devant être acquises : Loi de Mariotte - Premier principe de la thermodynamique - Travail (W) - Quantité de chaleur (Q) - Variation d'énergie interne (ΔU) - Variation d'enthalpie (ΔH) - Capacité thermique - Relation de Meyer – Détente - Compression – Réversible – Irréversible – Isotherme – Isochore – Isobare – Adiabatique – Sublimation – Condensation – Vaporisation – Liquéfaction – Fusion – Solidification - Enthalpie molaire standard de formation (Δh_f°) - Enthalpie standard d'une réaction (ΔH_r°) - Loi de Hess - Loi de Kirchhoff - Energie de liaison - Méthode de cycle.

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en L. atm.mol⁻¹. K⁻¹
2. en J. mol⁻¹. K⁻¹
3. en L. mm de Hg.mol⁻¹. K⁻¹
4. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

Exercice I. A. 2.

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm³ à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

Exercice I. A. 3.

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données : M(H) = 1g mol⁻¹ et M(N) = 14g mol⁻¹

Exercice I. A. 4.

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents :

N_2 (78%) ; O_2 (21%) ; Ar (0,94%) ; CO_2 (0,03%) ; H_2 (0,01%)

Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O_2 et de CO_2 contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

Exercice I. A. 5.

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Exercice I. A. 6.

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

- a) de façon réversible.
- b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue

- c) de façon réversible.
- d) de façon irréversible.

Exercice I. A. 7.

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

1. détente isotherme et réversible
2. détente isotherme et irréversible
3. détente adiabatique et réversible
4. détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

On donne : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

Remarque : Pour les cas des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (cas 3 et 4), on établira les relations servant aux calculs.

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

$$C_p (\text{I}_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{I}_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$$\Delta h^\circ_{\text{vaporisation}, 475\text{K}} = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion}, 387\text{K}} = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. B. 2.

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{K}^{-1} \quad V (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H_{\text{fusion}, 273\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 80 \text{ cal.g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vaporisation}, 373\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 539 \text{ cal.g}^{-1}$$

Exercice I. B. 3.

Une mole de $\text{N}_2(\text{g})$, considérée comme un gaz parfait est portée de 20°C à 100°C .

- Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :
 - lorsque la transformation est isochore
 - lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 33 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice I. B. 4.

Calculer la température finale de l'eau liquide lorsqu'on mélange de façon adiabatique une mole de glace à -15°C avec quatre moles d'eau à 25°C .

On donne : L'enthalpie de fusion de glace :

$$\Delta h_{\text{fusion}, 273\text{K}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,056 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Les capacités thermiques molaires :

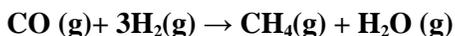
$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 37,62 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

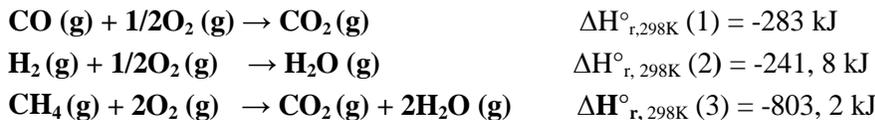
Exercice I. C. 1.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{\text{r}, 298\text{K}}^{\circ}$ de la réaction suivante :



- a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_{\text{r}, 298\text{K}}^{\circ}$ de la même réaction.
- b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

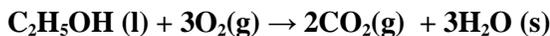
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_{\text{r}, 298\text{K}}^{\circ}$ de CO , de H_2 et de CH_4 :



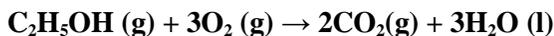
Exercice I. C. 2.

Calculer la différence entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante dans les deux cas suivants :

a) à la température de 0°C :

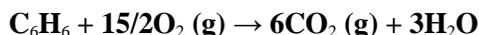


b) à la température de 25°C :



Exercice I. C. 3.

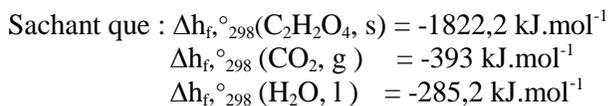
Nous avons trouvé pour la réaction suivante, à la température de 18°C et à la pression atmosphérique, une différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction ($\Delta H - \Delta U$) de -0,9 kcal.



Le benzène et l'eau ont-ils été pris à l'état gazeux ou liquide ?

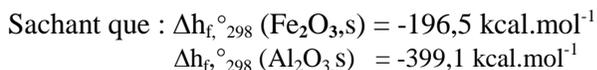
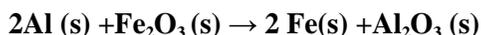
Exercice I. C. 4.

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.



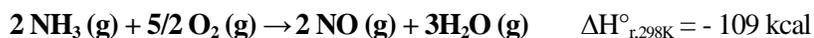
Exercice I. C. 5.

Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C.



Exercice I. C. 6.

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



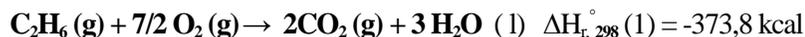
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO} (\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$.

On donne :

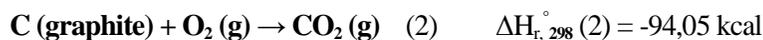
$$\Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{NO},\text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta h_{f,298\text{K}}^\circ (\text{H}_2\text{O},\text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 7.

Considérant la combustion de l'éthane $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$ à 25°C et sous une atmosphère :



Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :

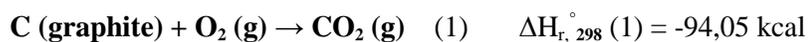


En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$

Exercice I. C. 8.

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à $-212,8 \text{ kcal}$.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4,\text{g})$.
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K , en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

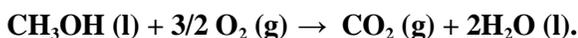
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exercice I. C. 9.

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.
3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap}, 337,5}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

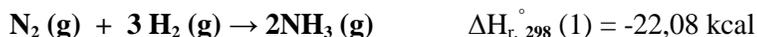
$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice I. C. 10.

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

Exercice I. C. 11.

Détermination approchée d'une température de flamme.

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

On donne les enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298} (\text{CO}, \text{g}) = -26,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,5 + 10^{-3} T$$

On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

On prend pour réaction de combustion la réaction suivante :



Exercice I. C. 12.

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone $C(s) \rightarrow C(g)$

$$\Delta h_{\text{sub}}^{\circ}(C, s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta h_{f,298}^{\circ}(CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et}$$

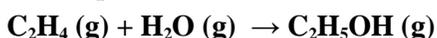
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, l) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $C_2H_4(g)$.
2. Calculer l'énergie de liaison $C = C$ dans $C_2H_4(g)$

Liaison	H-H	C-H	C-C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3

Exercice I. C. 13.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b) à partir des énergies de liaisons.
- c) donner une explication aux résultats trouvés.

On donne : $\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_4, g) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

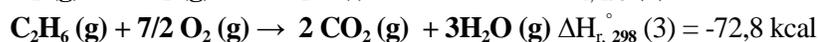
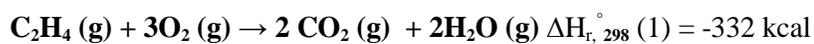
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_5OH, g) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(H_2O, g) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

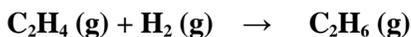
Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Exercice I. C. 14.

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivantes :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{r,298}^{\circ}(4)$ de la réaction suivante :



2. Calculer la chaleur de la formation de C_2H_6 (g).

On donne : $\Delta h_{f,298}^\circ (C_2H_4, g) = 8,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. En utilisant le cycle de Hess, déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C

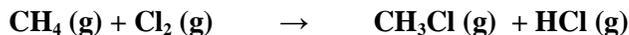
On donne : $\Delta h_{\text{sublimation}}^\circ (C,s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-H) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15.

Soit la réaction suivante à 298K



1. Calculer son enthalpie standard de réaction $\Delta H_{r,298}^\circ$

2. Calculer l'énergie de la liaison C-H à 298 K

3. Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone à 298K.

On donne :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_4, g) = -17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (CH_3Cl, g) = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (HCl, g) = -22 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (Cl-Cl) = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (C-Cl) = -78 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-Cl) = -103 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{298}^\circ (H-H) = -104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Exercices corrigés

du premier principe de la thermodynamique

A. Application du premier principe de la thermodynamique aux gaz parfaits :

Exercice I. A. 1.

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1\text{atm}$, $T = 273\text{K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

$$PV = nRT \text{ avec } n = 1\text{mol}, T = 273\text{K}, \\ P = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg et } V = 22,4 \text{ L}$$

1. Constante R en $\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1\text{atm} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

2. Constante R en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec $1\text{joule} = 1\text{Pa.m}^3$

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,410^{-3} \text{ m}^3}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3. Constante R en $\text{L.mm de Hg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{760\text{mmHg} \cdot 22,4\text{L}}{1\text{mol} \cdot 273\text{K}}$$

$$R = 62,36 \text{ L.mmHg mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

4. Avec $1\text{cal} = 4,18 \text{ J} \Rightarrow R = 8,31 / 4,18 \quad R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice I. A. 2.

La masse molaire du composé gazeux est : $M_i = m_i / n_i$

m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles

Soit

$$n_i = \frac{RT}{PV} \quad M_i = m_i / n_i$$
$$M = \frac{mRT}{PV} \quad M = \frac{0,896.62,36.(273 + 28)}{730.0,524}$$
$$M = 43,97 \text{ g/mol.}$$

Le composé a pour formule chimique N_xO_y avec $M = 14.x + 16.y$
x et y étant des entiers, le couple qui convient est $x = 2$ et $y = 1 \Rightarrow$
La formule chimique est N_2O

Exercice I. A. 3.

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles
avec $n_i = m_i / M_i$

1. Nombre de moles de H_2	$n_{H_2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ mol.}$
Nombre de moles de N_2	$n_{N_2} = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mol}$
Nombre de moles de NH_3	$n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i ; \quad \sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$
$$\sum_i n_i = 0,1375 \text{ mol.} \quad \sum_i \chi_i = 1$$

(χ_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum_i n_i$ = nombre de moles total)

Fraction molaire de H_2 est : $\chi_{H_2} = n_{H_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{H_2} = 0,1 / 0,1375$
 $\chi_{H_2} = 0,727$

Fraction molaire de N_2 est : $\chi_{N_2} = n_{N_2} / \sum_i n_i$
 $\chi_{N_2} = 0,0075 / 0,1375$
 $\chi_{N_2} = 0,055$

Fraction molaire de NH_3 est : $\chi_{NH_3} = n_{NH_3} / \sum_i n_i$
 $\chi_{NH_3} = 0,03 / 0,1375$
 $\chi_{NH_3} = 0,218$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est :
 $P_i = \chi_i P_T ;$
Avec $P_T = \sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$

La pression partielle de H_2 est : $P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T$
 $P_{H_2} = 0,727 \text{ atm}$

La pression partielle de N_2 est : $P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_T$
 $P_{N_2} = 0,055 \text{ atm.}$

La pression partielle de NH_3 est : $P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_T$
 $P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm.}$

3. En supposant que le mélange est un gaz parfait on a : $PV = \sum_i n_i RT$

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{P} \quad V = 3,38 \text{ litres.}$$

Exercice I. A. 4.

Calculons le nombre de moles de O_2 et de CO_2 contenu dans un litre d'air.

En général, le pourcentage volumique d'un gaz à pression et à température constantes est égal au pourcentage molaire :

$$PV_i = n_i RT, \quad PV_t = n_t RT \quad \Rightarrow V_i / V_t = n_i / n_t$$

$$\Rightarrow (V_i / V_t) \cdot 100 = (n_i / n_t) \cdot 100$$

$$n(O_2) = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \cdot n_t = \left(\frac{V_i}{V_t}\right) \frac{P_t V_t}{RT}$$

$$n(O_2) = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot n_t = \left(\frac{21}{100}\right) \frac{1.1}{0,082.300} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2)$$

$$m(O_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,27 \text{ g}$$

$$m(O_2) = 0,27 \text{ g}$$

$$m(CO_2) = \left(\frac{0,03}{100}\right) \frac{1.1}{0,082.300} \cdot 44 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$m(CO_2) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Dans un litre d'air il y a 0,27 g d'oxygène et $5,4 \cdot 10^{-4}$ g de dioxyde de carbone

Exercice I. A. 5.

On suppose que le mélange est un gaz parfait :

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$1. \quad n_t = n_{N_2} + n_{CH_4}$$

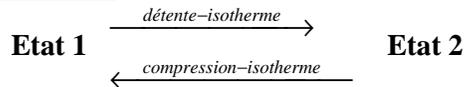
Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14% en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N₂ et (80- 24,912)g de CH₄.

Avec n_{N₂} = 0,88mol et n_{CH₄} = 3,44mol => P_t = 151,049 atm.

$$2. P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot P_T}{n_t}$$

P_{N₂} = 31 atm. ; P_{CH₄} = 120,06 atm.

Exercice I. A. 6.



V₁ = 2 litres

V₂ = 10 litres

T₁ = 298K

T₂ = T₁ = 298K

P₁ = 5atm.

P₂ = ? atm.

à T = constante, nous avons : P₁ V₁ = P₂ V₂ = nRT₁

=> P₂ = P₁ V₁ / V₂ = 1 atm. => P₂ = 1 atm.

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

P_{ext} = P_{gaz} à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = (-5 \cdot 1,013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10/2 = -1630,4J$$

P en Pascal et V en m³ => P.V en Joules

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -1630,4J$$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

P_{ext} = P_{final} = Constante (transformation rapide)

**On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare.
Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare**

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV = -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$P_{ext} = P_{final} = P_2 = \text{Cte}$$

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -1.1013 \cdot 10^5 \cdot (10 - 2) \cdot 10^{-3} = -810,4 \text{ J}$$

Remarque : On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{gaz} \text{ à chaque instant (transformation très lente)}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev}(2 \rightarrow 1) = 1630,4 \text{ J}$$

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

$$P_{ext} = P_{final} \text{ transformation rapide} = \text{Cte}$$

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{irrev}(1 \rightarrow 2) = -\int_2^1 P_{ext} dV = -\int_2^1 P_{gaz} dV = -\int_2^1 P_{final} dV = -P_{final} \int_2^1 dV = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{irrev}(2 \rightarrow 1) = 4052 \text{ J}$$

La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice I. A. 7.

1. Détente isotherme et réversible :

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K} \quad \text{transformation isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \quad \text{transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rev} = -\int_1^2 P_1 dV = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$W_{rev} = 8,31 \cdot 298 \ln 1/5$$

$$W_{rev} (1 \rightarrow 2) = -3985,6 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q (1 \rightarrow 2) = 3985,6 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme)} \quad \Rightarrow \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme et irréversible

a) Température finale du gaz est :

$$T_2 = T_1 = 298\text{K} \text{ (transformation isotherme)}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = 0 \text{ transformation isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible:

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -\int_1^2 P_{ext} dV = -\int_1^2 P_{gaz} dV = -\int_1^2 P_{final} dV$$

$$= -P_{final} \int_1^2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -P_2 (RT/P_2 - RT/P_1)$$

$$W_{irrev} (1 \rightarrow 2) = -1981 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \quad Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q = 1981 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

a) Température finale du gaz :

$$dU = C_v dT = \delta W + \delta Q \text{ car } \delta Q = 0$$

$$C_v dT = -PdV = -\frac{RT}{V} dV \text{ pour une mole}$$

$C_v dT = -(C_p - C_v) T dV/V$ car pour un gaz parfait $C_p - C_v = R$ et $\gamma = C_p/C_v$

$$dT/T = -((C_p - C_v)/C_v) dV/V = (1 - \gamma) dV/V$$

$$dT/T = (1 - \gamma) dV/V$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (PV/R)V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$PV^\gamma = R \text{ constante} \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante.}$$

b) En remplaçant V par $\frac{RT}{P}$, dans l'expression PV^γ , nous obtenons :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{Soit } T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{1/\gamma}$$

Pour le gaz monoatomique, nous avons : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2 \Rightarrow \gamma = 5/3$

$$T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{0,4} = 156,5K$$

c) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 3/2(156,5 - 298).8,31 = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

d) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique réversible est : $Q = 0$

e) Le travail mis en jeu pendant pour la détente adiabatique réversible est : $\Delta U = W$

$$W = -1764 \text{ J.mol}^{-1}$$

f) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = -2940 \text{ J.mol}^{-1}$$

4. Détente adiabatique irréversible

a) Température finale du gaz:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow C_v dT = -PdV$$

$$C_v (T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 R (T_2/P_2 - T_1/P_1)$$

$$\Rightarrow T_2 = 203K (T_{\text{irr}} > T_{\text{rev}})$$

b) La variation de l'énergie interne pour la détente adiabatique irréversible est : $\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$

$$\Delta U = 3/2. 8,31 (203 - 298) = -1184 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) La quantité de chaleur pour la détente adiabatique irréversible est :

$$Q = 0$$

d) Travail mis en jeu pour la détente adiabatique réversible

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = W$$

$$W = - 1184 \text{ Jmol}^{-1}$$

e) La variation d'enthalpie pour la détente adiabatique réversible est :

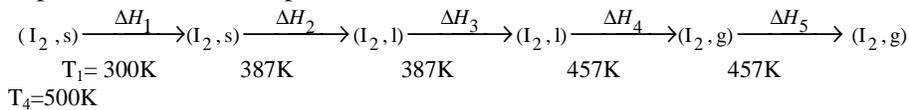
$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = - 1974 \text{ J.mol}^{-1}$$

B. Application du premier principe de la thermodynamique aux corps purs :

Exercice I. B. 1.

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère.



L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{300}^{387} n C_p (I_2, s) dT$$

$$\Delta H_1^\circ = 5,4 (387-300) = 469,8 \text{ cal} = 0,4698 \text{ kcal}$$

L'enthalpie de fusion est : $\Delta H_2^\circ = n \Delta h_{\text{fusion}}^\circ (I_2, s)$

$$\Delta H_2^\circ = 3,74 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{387}^{457} n C_p (I_2, l) dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 19,5 (457 - 387) = 1,365 \text{ kcal.}$$

L'enthalpie de vaporisation est : $\Delta H_4^\circ = n \cdot \Delta h_{\text{vaporisation}}^\circ (I_2, l)$

$$\Delta H_4^\circ = 6,10 \text{ kcal.}$$

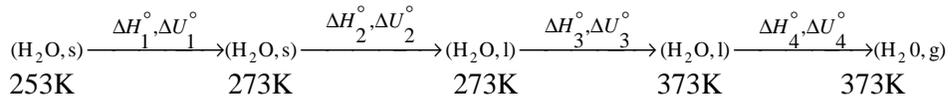
L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est : $\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} n C_p (I_2, g) dT$

$$\Delta H_5^\circ = 9 (500-457) = 0,387 \text{ kcal.}$$

La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i$

$$\Delta H^\circ = 12,062 \text{ kcal.}$$

Exercice I. B. 2.



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H^\circ_1 = 10.0,5.(273-253) = 100\text{cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}$

$$\Delta H^\circ_2 = 10.80 = 800\text{cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dt$$

$$\Delta H^\circ_3 = 10.1. (373-273) = 1000\text{cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H^\circ_4 = m \Delta H^\circ_{\text{vap}}$

$$\Delta H^\circ_4 = 10.539 = 5390\text{cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 7290 \text{ cal.}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta (PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta (PV)$

$$\begin{aligned}
 \Delta (PV) &= P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(\text{s})_{273} \\
 &- V(\text{s})_{253} = 0 \quad \Rightarrow \Delta H^\circ_1 = \Delta U^\circ_1 = 100 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

b) $\Delta U^\circ_2 = \Delta H^\circ_2 - P [V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273}]$

$$\begin{aligned}
 V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273} &= (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta U^\circ_2 &= 800 - [1,013 \cdot 10^5 (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H^\circ_2 \\
 \Delta U^\circ_2 &\approx 800 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

c) $\Delta U^\circ_3 = \Delta H^\circ_3 = 1000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta (PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

$$d) \Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P (V_g - V_1)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99L$$

$$V_g - V_1 \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P V_g$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$P V_g \text{ en calorie } \quad 1 \text{ cal.} = 4,18J$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU° est

$$\Delta U^{\circ} = \sum \Delta U^{\circ}_i = 6879 \text{ cal.}$$

Exercice I. B. 3.

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

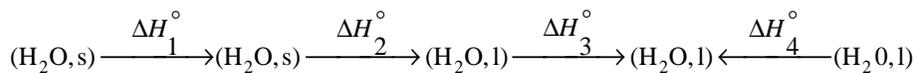
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$

Exercice I. B. 4.



258K

273K

273K

Te

298K

1mol

1mol

1mol

5mol

4mol

La transformation est adiabatique nous avons : $\sum Q_i = \sum \Delta H_i = 0$

a) L'enthalpie d'échauffement d'une mole de glace de $-15^{\circ}\text{C}(T_1)$ à $0^{\circ}\text{C}(T_2)$ est :

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = n_1 \int_{T_1}^{T_2} C_p(H_2O, s) dT$$

$$Q_1 = \Delta H_1^{\circ} = \int_{258}^{273} 37,62 dT$$

$$Q_1 = 564,3 \text{ J}$$

b) L'enthalpie de fusion de glace est :

$$\Delta H^{\circ}_2 = Q_2 = 6,0510^3 \text{ J.}$$

c) L'enthalpie d'échauffement d'une mole l'eau de T_2 à T_{eq} est :

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = n_1 \int_{T_2}^{T_{eq}} C_p(H_2O, l) dT$$

$$Q_3 = \Delta H_3^{\circ} = 1. \int_{273}^{T_{eq}} 75,24 dT$$

$$Q_3 = 75,24 (T_e - 273) \text{ J}$$

d) L'enthalpie de refroidissement d'une mole d'eau de 298K à la température d'équilibre

$$\Delta H^{\circ}_4 = Q_4 = 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

La transformation étant adiabatique, nous avons $Q = \sum \Delta H_i = 0$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$\sum Q_i = 564,3 + 6,05 \cdot 10^3 + 75,24 (T_{eq} - 273) + 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

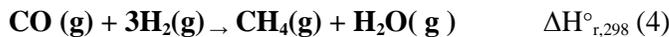
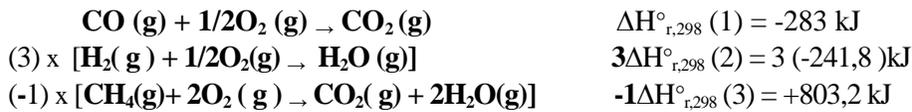
$$\Rightarrow T_{eq} = 275,4\text{K}$$

C. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques :

Exercice I. C. 1.

L'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{r,298}$ de la réaction :

Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = \Delta H^\circ_{r,298} (1) + 3\Delta H^\circ_{r,298} (2) - \Delta H^\circ_{r,298} (3)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -283 + 3 (-241,8) + 803,2 = -206,23 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} (4) = -206,23 \text{ kJ}$$

a) L'énergie interne $\Delta H^\circ_{r,298}$ de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta U^\circ_{r,298} + RT \Delta n_g ;$$

Δn_g est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -206,23 - (8,31/1000) \cdot (298) \cdot (-2) = -201,28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^\circ_{r,298} = -201,28 \text{ kJ}$$

b) La réaction est exothermique car $\Delta H^\circ_{r,298} (4) < 0$

Exercice I. C. 2.

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :

$$\Delta H - \Delta U = RT \Delta n_g$$

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

$$\Delta n_g (273\text{K}) = -1$$

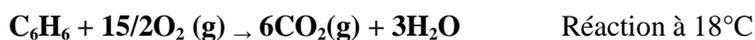
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1,8,31.273 = -2268,63\text{J} = -2,268\text{kJ}$$

b) $\Delta n_g (298\text{K}) = 2 - 4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2) \cdot 8,31 \cdot 298 = -4952,76\text{J} = -4,952\text{kJ}$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

Exercice I. C. 3.



$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \Delta n_g \cdot RT$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -0,9 \cdot 10^3 = \Delta n_g \cdot 2 \cdot 291$$

$$\Rightarrow \Delta n_g = -900/582 = -1,54$$

Si on prend l'eau et le benzène à l'état liquide, on aura : $\Delta n_g = -1,5$ moles

Le benzène et l'eau sont pris à l'état liquide.

Exercice I. C. 4.



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$, on applique la loi de Hess

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

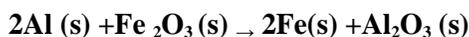
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ \text{CO}_2 (\text{g}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ kJ}$$

Exercice I. C. 5.



L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) + \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

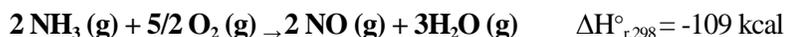
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}, \text{s}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}, \text{s}) = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -202,6 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 6.

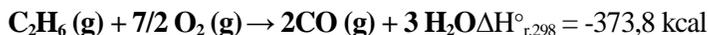


Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac (voir exercices précédents).

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NO} (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{NH}_3 (\text{g})) = -11 \text{ kcal/mol}$$

Exercice I. C. 7.



Appliquons la loi de Hess pour calculer la chaleur de formation de l'éthane à pression constante :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - 7/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 3\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 8.



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

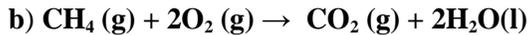
On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = \Delta H_{1}^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta H_{2}^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))$$

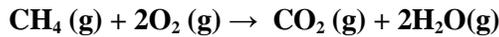
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

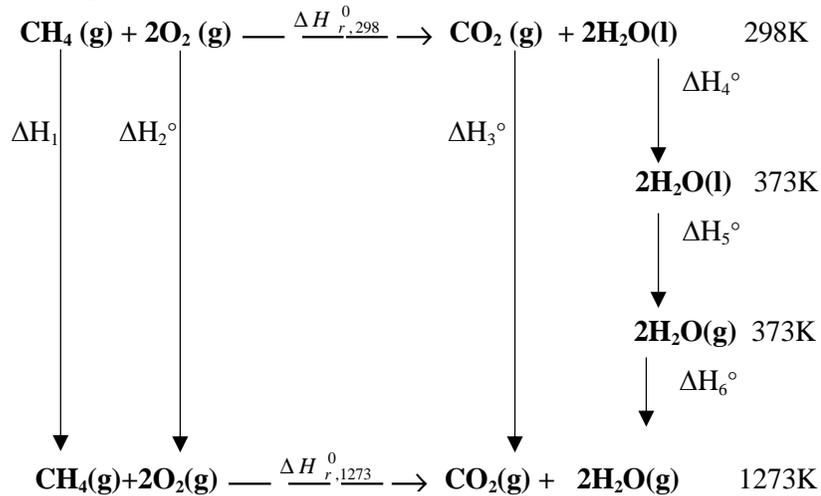
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{r,1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{r,298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{373} 2[\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

$$\Delta H_4^\circ = 2,18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta h_v^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_6^\circ = \int_{373}^{1273} 2[C_p(\text{HO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_6^\circ = 2.9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h_{vap,373}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C_p' dT$$

Où $\Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$

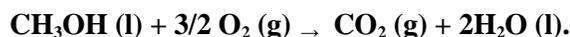
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

$$\Delta C_p' = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p (\text{O}_2 (\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 9.



$$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ car la chaleur est libérée } (\Delta H_{r,298}^\circ < 0)$$

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

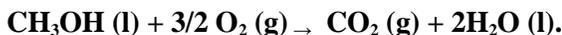
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\text{On trouve } \Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.

3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

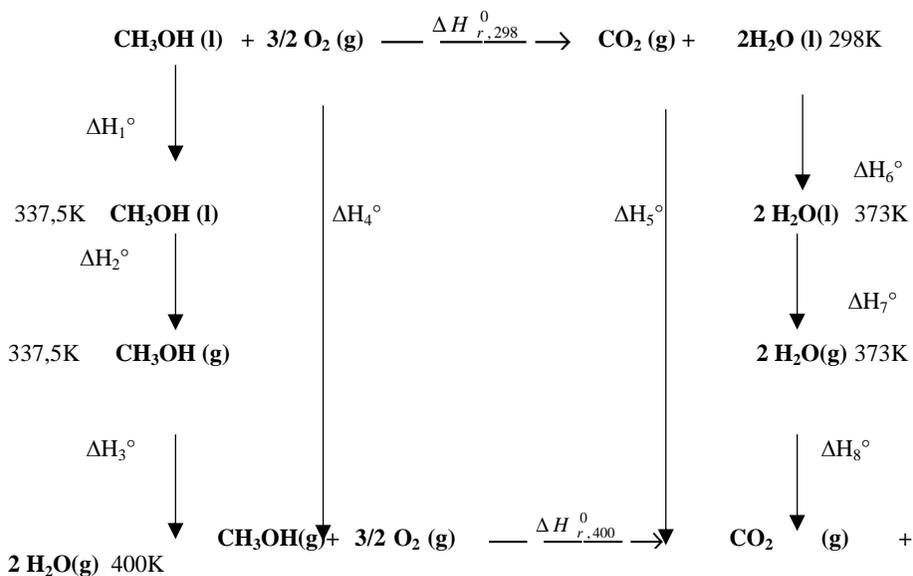
Connaissant $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$ de la réaction :



On calcul $\Delta H_{r,400K}^{\circ}$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i \text{ (cycle)} = 0$$

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_{400\text{K}}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} - \Delta H_7^{\circ} - \Delta H_8^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta H_5^{\circ} + \Delta H_6^{\circ} + \Delta H_7^{\circ} + \Delta H_8^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH, l}) dT$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = n \cdot \Delta h_{\text{vap},337,5}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH, l}) \quad \Delta H_2^{\circ} = 1,35,4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) dT \quad \Delta H_3^{\circ} = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT \quad \Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT \quad \Delta H_5^0 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

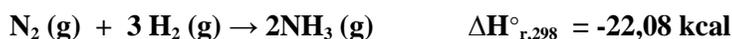
$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(H_2O, l) dT \quad \Delta H_6^0 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap},373}^{\circ}(H_2O, l) \quad \Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(H_2O, g) dT \quad \Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H_{r,400}^{\circ} = -667420,45J = -667,42kJ$

Exercice I. C. 10.



On applique la loi de **Kirchhoff**

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

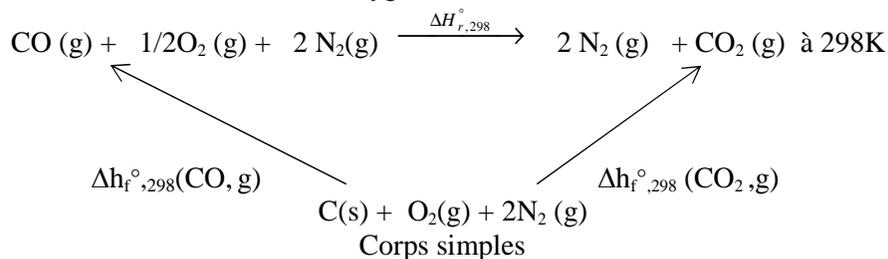
$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^{-3} T + 8,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ kcal.}$$

Exercice I. C. 11.

Température de flamme de CO brûlant dans l'air

L'air est constitué de 1/5 d'oxygène et 4/5 d'azote



Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion on peut utiliser :

a) La loi de Hess

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ et } \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 0$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple étant nulle donc :

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

b) La méthode du cycle : $\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g}) + \Delta H_r^{\circ},_{298} - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) = 0$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} \text{CO}(\text{g})$$

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = -94,05 + 26,4 = -67,65 \text{ kcal}$$

Toute la chaleur dégagée pendant la combustion totale sert à élever la température des produits.

Cette chaleur est donc absorbée par les produits. Dans ce cas l'enthalpie devient positive.

$$-\Delta H_{r,298}^{\circ} = \int_{298}^T [C_p(\text{CO}_2, \text{g}) + C_p(\text{N}_2, \text{g})] dT > 0$$

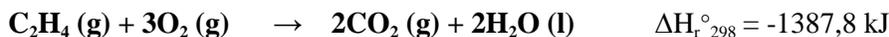
$$67650 = \int_{298}^T [7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T + 2,65 + 2,10 \cdot 10^{-3} T] dT$$

$$\int_{298}^T [20,3 + 6,7810^{-3} T] dT = 20,3(T - 298) + \frac{6,78 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2)}{2}$$

$$67650 = 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 20,3 \cdot T - 6350,445$$

$$\Rightarrow T = 2555 \text{K}$$

Exercice I. C. 12.



1. On applique la loi de Hess :

$$\Delta H_r^{\circ},_{298} = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ est :

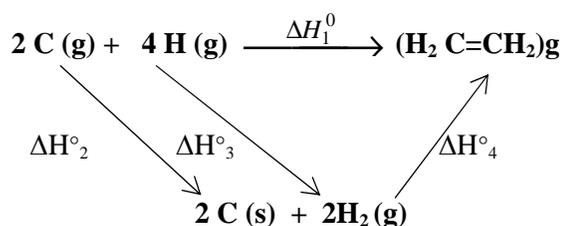
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_r^{\circ},_{298}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2(-392,9) + 2(-284,2) + 1387,8$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. L'énergie de liaison C=C dans C₂H₄ (g) :

On applique la méthode du cycle : $\sum \Delta H_i$ (cycle) = 0



Pour le cycle nous avons : $\Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} = 0$

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H_2^{\circ} = -2 \Delta h_{\text{sub},298}^{\circ}(\text{C},\text{s})$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 2 \Delta h_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{H})$$

$$\Delta H_4^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g})$$

Nous trouvons : $\Delta h_{298}^{\circ}(\text{C}=\text{C}) = -611,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice I. C. 13.



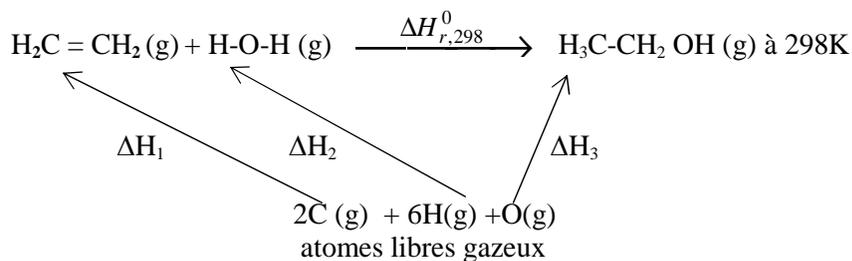
a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

b) Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction, on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison ou la méthode du cycle.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des produits gazeux}) - \sum n_j \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des réactifs gazeux})$$



La méthode du cycle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 4\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C=C)$$

$$\Delta H_1^{\circ} = [4(-413,8) - 611,8] = -2267 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2\Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-459,8) = -919,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 5\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-O) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-C) + \Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_3^{\circ} = -3105,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = 79 \text{ kJ}$$

c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules.

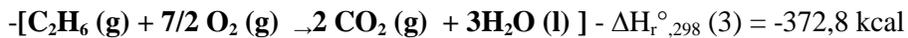
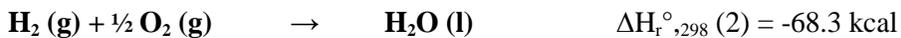
En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

Exercice I. C. 14.

1) Pour calculer l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ de la réaction on applique :

La méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298\text{K}$$



----- :



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (1) + \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) - \Delta H_{r,298}^{\circ} (3)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -27,5 \text{ kcal}$$

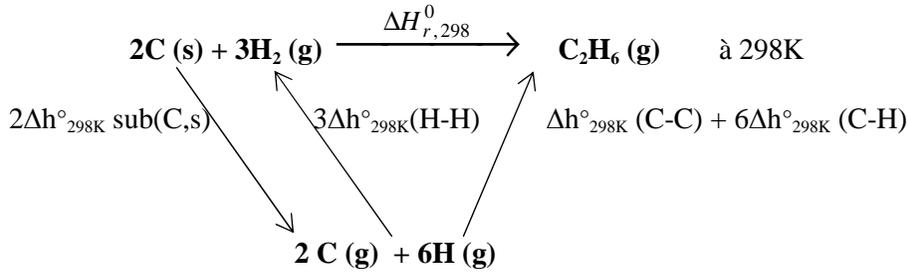
2) La chaleur de formation de C₂H₄ (g) est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (4) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3) La chaleur de formation de la liaison C - C est :

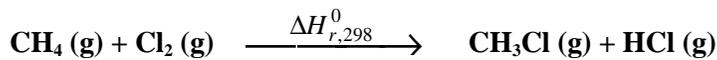


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2\Delta h_{\text{sub},298}^{\circ} (\text{C,s}) - 3\Delta h_{298}^{\circ} (\text{H-H}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) + 6\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-H})$$

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C-C}) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 15. :



1) L'enthalpie de la réaction en utilisant la loi de Hess est :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{réactifs})$$

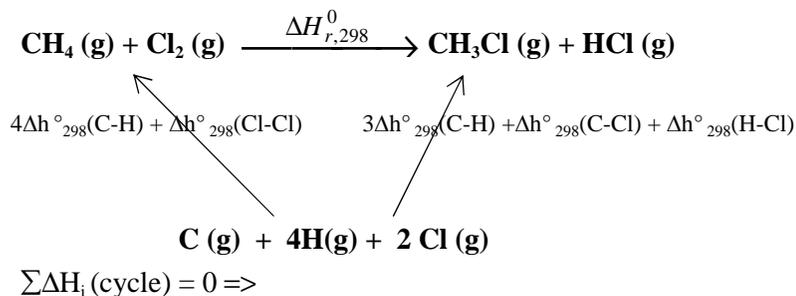
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{Cl,g}) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{HCl,g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_4,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{Cl}_2,\text{g})$$

$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{Cl}_2,\text{g}) = 0$ car l'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = (-20) + (-22) - (-17,9)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -24,1 \text{ kcal.}$$

2. Pour calculer l'énergie de liaison C-H on peut appliquer la méthode du cycle ou la loi de Hess directement car tous les corps sont à l'état gazeux :

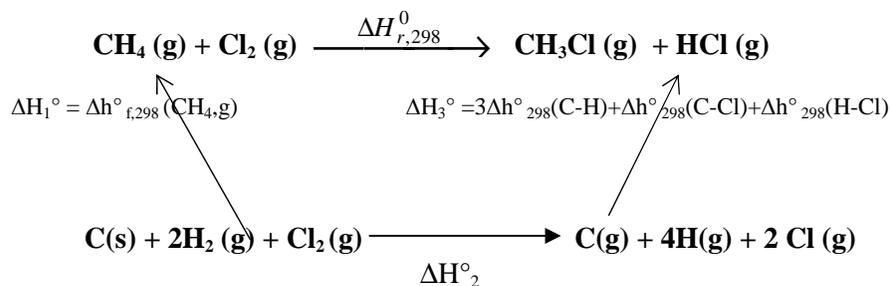


$$4\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{r,298}^\circ - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) = 0$$

$$\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) = -\Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) = -99 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3. L'enthalpie molaire standard de sublimation du carbone est :



$$\Delta H_2^\circ = \Delta h_{298\text{K}}^\circ \text{ sub}(\text{C},\text{s}) - 2\Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{H-H}) - \Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{Cl-Cl})$$

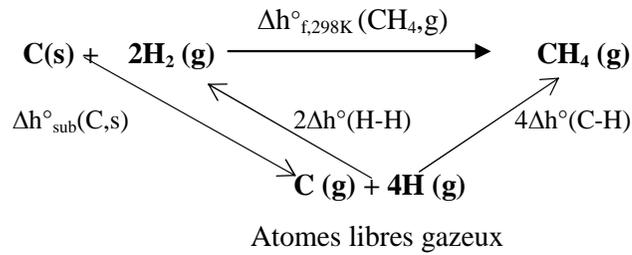
$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \quad \Delta H_1^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ + \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4,\text{g}) - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl})$$

$$- \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C},\text{s}) + 2\Delta h_{298}^\circ(\text{H-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C},\text{s}) = 170 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Si nous avons l'enthalpie molaire standard de formation du méthane $\Delta h^\circ_{f,298}(\text{CH}_4, \text{g})$, nous pouvons écrire le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) + 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) - 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{H-H}) - 4\Delta h^\circ_{298\text{K}}(\text{C-H}) + \Delta h^\circ_{f,298\text{K}}(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 2(-104) - 4(-99) + (-17,9)$$

$$\Rightarrow \Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C,s}) = 170 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

CHAPITRE II

**SECOND PRINCIPE DE LA
THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE**

Définitions et notions devant être acquises : Fonction d'entropie - Entropie du système $\Delta S_{\text{système}}^{\circ}$ - Entropie échangée $\Delta S_{\text{échangée}}^{\circ}$ - Entropie créée $\Delta S_{\text{créée}}^{\circ}$ - Entropie molaire standard de formation $\Delta S_{f,298K}^{\circ}$ - Entropie molaire standard absolue S_{298K}° - Entropie de réaction ΔS_r° - Enthalpie libre (relation de Gibbs) ΔG_r° .

A. Entropie

Exercice II. A. 1.

- a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
b) Calculer l'entropie créée.
- Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

On donne $C_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice II. A. 2.

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C.

Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à $30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Calculer la variation d'entropie du solide.
- Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
- En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

Exercice II. A. 3.

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à -5°C, est transporté dans une salle à 25°C. Il se met en équilibre.

Calculer l'entropie créée.

On donne : $\Delta H_{\text{fusion},273K}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice II. A. 4.

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25°C avec 36 g de glace à 0°C.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 5,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice II. A. 5.

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 25°C, sachant que :

$$s^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 10,26 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

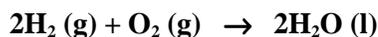
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C, sachant que :

$$s^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 31,21 \text{ u.e.}$$

$$s^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ u.e.}$$

(Unité d'entropie : u.e = cal.mol⁻¹.K⁻¹)

3. Calculer la variation d'entropie standard accompagnant la réaction suivante à 25°C :

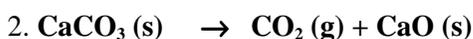
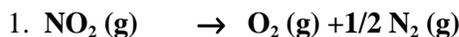


a) En utilisant les entropies molaires standards de formation $\Delta s^\circ_{f,298}$.

b) En utilisant les entropies molaires standards absolues s°_{298} .

Exercice II. A. 6.

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés NO₂ (g) et CaCO₃ (s) selon les schémas réactionnels suivants :



Comparer ces variations d'entropie et commenter.

On donne : $\Delta s_f^{\circ},_{298}(\text{NO}_2, \text{g}) = -14,35 \text{ u.e}$

$$s^{\circ}_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = 51,1 \text{ u.e.}$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{CaO}, \text{s}) = 9,5 \text{ u.e}$$

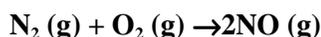
$$s^{\circ}_{298}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ u.e.}$$

(Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

B. L'Enthalpie Libre

Exercice II. B. 1.

1. Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :



Sachant que :

$$s^{\circ}_{298}(\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ u.e} ;$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ u.e.}$$

$$s^{\circ}_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ u.e} ;$$

$$\Delta h_f^{\circ},_{298}(\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

(Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Exercice II. B. 2.

L'oxyde de vanadium IV (V_2O_4) existe sous de variétés allotropiques notées α et β .

Le composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est stable au-dessus de 345K.

La chaleur spécifique molaire du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est supérieure de $1,25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à celle du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha)$ à toute température.

Calculer l'enthalpie libre molaire standard de la transformation (Δg°_{298}) :
 $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4(\beta)$

Sachant que pour cette transformation $\Delta h^{\circ}_{345} = 8610 \text{ J.mol}^{-1}$

Exercice II. B. 3.

Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se décompose selon la réaction :



- a) Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les

conditions standards ?

- b) A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

On donne : les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires absolues à l'état standard :

	CaCO ₃ (s)	CaO (s)	CO ₂ (g)
Δh_f° (kJ. mol ⁻¹)	-1210,11	-393,14	-634,11
s°_{298} (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	92,80	213,60	39,71

Exercice II. B. 4.

Les deux formes allotropiques de CaCO₃(s) sont : la calcite et l'aragonite.

Dans les conditions standards, les entropies molaires absolues de la calcite et de l'aragonite sont respectivement : 92,80J.mol⁻¹ et 88,62 J.mol⁻¹.

Leurs enthalpies molaires standards de formation sont respectivement :

-1205,72kJ.mol⁻¹ et -1205,90kJ.mol⁻¹. La transition de la calcite à l'aragonite se fait avec diminution de volume de 2,75cm³.mol⁻¹.

1. Déterminer l'accroissement d'enthalpie libre pour la transition calcite → aragonite à 25°C sous une atmosphère.
2. Laquelle des deux formes est la plus stable dans ces conditions?
3. De combien faut-il accroître la pression, la température restant constante, pour que l'autre forme devienne stable ?

Exercice II. B. 5.

L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris. Quelle est la forme la plus stable à 25°C, sachant que l'entropie molaire standard absolue (s°_{298}) de l'étain blanc est égale à 26,33J.mol⁻¹.K⁻¹ et que celle de l'étain gris est égale à 25,75J.mol⁻¹.K⁻¹ et que la variation de l'enthalpie ΔH°_{298} due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à 2,21 kJ. mol⁻¹.

Exercice II. B. 6.

On considère la réaction :



1. Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298K et sous une pression de 1atm ?
2. A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ?

On suppose que les valeurs $\Delta h_{f,298}^0$ et s_{298}^0 ne varient pas avec la température.

On donne :

	$\Delta h_{f,298}^0$ (kcal.mol ⁻¹)	s_{298}^0 (cal.mol ⁻¹)
<u>CuBr₂(s)</u>	<u>-33,2</u>	<u>30,1</u>
<u>CuBr(s)</u>	<u>-25,1</u>	<u>21,9</u>
<u>Br₂(l) → Br₂(g)</u>	<u>7,34</u>	<u>58,64</u>

Exercices corrigés du second principe de la Thermodynamique

A. L'entropie

Exercice II. A. 1

1. ΔS système = ΔS échangée + ΔS créée

Quelque soit la transformation : $dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q}{T}$

- Pour une transformation réversible ΔS créée = 0

=> ΔS système = ΔS échangée

- Pour une transformation irréversible ΔS créée > 0

=> ΔS système > ΔS échangée

a) La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible

$$dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q_{\text{syst}}}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = n C_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$
(transformation isotherme)

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT dV}{TV} = \frac{nR dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = 2.2 \ln \frac{50}{30} = 2,04 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_1^2(\text{échangée}) = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = P_{\text{final}} \frac{\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = 2.2 \cdot \frac{20}{50} = 1,6 \text{ cal.K}^{-1}$$

b) Entropie créée : ΔS créée = ΔS système - ΔS échangée

$$\Delta S_1^2 \text{ créée} = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.K}^{-1}$$

$$2. dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{RTdV}{V} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = 2 \left(5 \ln \frac{290}{300} + 2 \ln \frac{50}{30} \right) = 1,70 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 2.

$$\Delta S(\text{système}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S \text{ système} = \Delta S \text{ échangée} + \Delta S \text{ créée}$$

$$1. \Delta S(\text{système}) = S_{1173}^0 - S_{298}^0 = \int_{298}^{1173} \frac{nC_p}{T} dT$$

$$\Delta S \text{ système} = 1.30 \cdot \ln(1173/298)$$

$$\Delta S \text{ système} = 41,11 \text{ JK}^{-1}$$

$$2. \Delta S(\text{échangée}) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{four à } 900^\circ\text{C (source de chaleur)}$$

La transformation étant spontanée, nous avons :

$$\Delta S(\text{échangée}) = \frac{1}{T} \int_{298}^{1173} nC_p dT$$

$$\Delta S \text{ échangée} = 1.30 \cdot (1173 - 298) / 1173$$

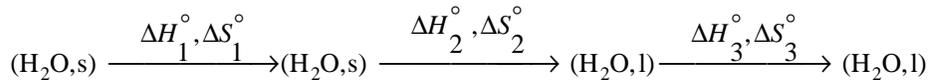
$$\Delta S \text{ échangée} = 22,38 \text{ JK}^{-1}$$

$$3. \Delta S \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta S \text{ créée} = 41,11 - 22,38$$

$$\Delta S \text{ créée} = 18,73 \text{ JK}^{-1}$$

Exercice II. A. 3.



268K

273K

273K

298K

Variation de l'entropie du système est:

$$\Delta S^\circ \text{ système} = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$$

$$\Delta S_1 = m C_p (H_2O, s) \int_{268}^{273} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ_1 = 1000 \cdot 9 \cdot \ln(273/268) = 166,36 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}(H_2O, s) / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S^\circ_2 = 1000 \cdot (334/273) = 1223,44 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = m C_p (H_2O, l) \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ_3 = 1000 \cdot 18 \cdot \ln(298/273) = 1577,20 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ système} = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$$

$$\Delta S^\circ \text{ système} = 166,36 + 1223,44 + 1577,20 = 2967 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ échangée} = Q / T = \sum Q_i / T$$

T = constante = 298K (température de la salle : source de chaleur)

$$Q_1 = \Delta H^\circ_1 = m C_p (H_2O, s) \Delta T$$

$$Q_1 = 1000 \cdot 9 \cdot (273 - 268) = 45 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273} (H_2O, s)$$

$$Q_2 = 1000 \cdot 334 = 334 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$Q_3 = \Delta H^\circ_3 = m C_p (H_2O, l) \Delta T$$

$$Q_3 = 1000 \cdot 18 \cdot (298 - 273) = 450 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

$$\sum Q_i = 829 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ \text{ échangée} = \sum Q_i / T = 829 \cdot 10^3 / 298 = 2782 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta S^\circ \text{ créée} = 2967 - 2782 = 185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

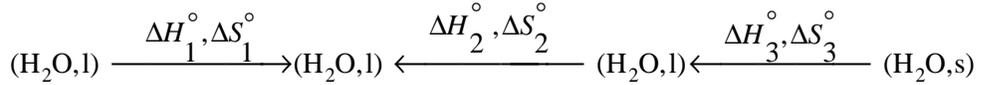
Exercice II. A. 4.

1. Calcul de la température d'équilibre T_{eq}

Le nombre de mole est $n_i = m_i/M_i$

On a $n_1 = 360/18 = 20$ moles d'eau à 25°C

$n_2 = 36\text{g}/18\text{g} = 2$ moles de glace à 0°C



20 moles

(20+2) moles

2 moles

2 moles

298K

à T_{eq}

à 273K

à 273K

La transformation se fait dans un milieu adiabatique à pression constante

A pression constante la quantité de chaleur dégagée est égale à la variation de l'enthalpie $\Rightarrow Q_i = (Q_p)_i = \Delta H_i^\circ$

Transformation adiabatique \Rightarrow

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow \sum \Delta H_i^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = 0$$

L'enthalpie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta H_1^\circ = n_1 C_p \Delta T$$

$$\Delta H_1^\circ = 20.75,24 (T_{eq} - 298) = 1504,8 (T_{eq} - 298) \text{ J}$$

L'enthalpie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta H_2^\circ = n_2 C_p \Delta T$$

$$\Delta H_2^\circ = 2.75,24 (T_{eq} - 273) = 150,48 T_{eq}$$

L'enthalpie de fusion du corps froid est :

$$\Delta H_3^\circ = n_2 \Delta h_{\text{fusion}}$$

$$\Delta H_3^\circ = 2.5,94.10^3 = 11880 \text{ J.}$$

A partir de $\sum \Delta H_i^\circ = 0$ on trouve $T_{eq} = 288,5 \text{ K} = 15,46^\circ\text{C}$

2. Calcul de la variation d'entropie de la transformation

$$\Delta S_{\text{sys}}^\circ = \sum S_i^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ$$

L'entropie de refroidissement du corps chaud est :

$$\Delta S_1^0 = \int_{298}^{288,5} n_1 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1^0 = 20,75,25 \cdot \ln \frac{288,5}{298}$$

$$\Delta S_{1}^{\circ} = -48,7 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie d'échauffement du corps froid est :

$$\Delta S_2^0 = \int_{273}^{288,5} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2^0 = 2,75,25 \cdot \ln \frac{288,5}{273}$$

$$\Delta S_2^{\circ} = 8,31 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropie de fusion du corps froid est :

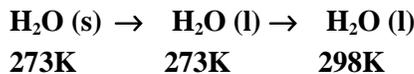
$$\Delta S_3^{\circ} = n_2 \Delta h^{\circ}_{\text{fusion}} / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S_3^{\circ} = 43,5 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{sys}} = \sum \Delta S_i^{\circ} = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 5.

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est $s^{\circ}_{298}(H_2O, l)$



$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = s^{\circ}_{273}(H_2O, s) + \Delta s^{\circ}_{273}(\text{fusion}) + \Delta s^{\circ}(\text{d'échauffement})$$

$$\Rightarrow s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = s^{\circ}_{273}(H_2O, s) + \frac{\Delta h^{\circ}_{273, \text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

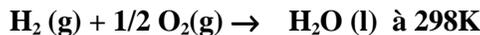
$$\Rightarrow s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 10,28 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 10,28 + (1440/273) + 11,2 \ln(298/273) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$s^{\circ}_{298}(H_2O, l) = 16,71 \text{ u.e}$$

2. L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298K est :

$$\Delta S_{f, 298}^{\circ}(H_2O, l)$$



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = s_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - s_{298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) - 1/2 s_{298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 16,17 - 31,21 - 1/2 (49,00) = -39,00 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -39,00 \text{ u.e.}$$

3. a) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards de formation :



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

$$\text{Car } \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2,\text{g}) = 0$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g}) = 0$$

$\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ sont des corps simples

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot (-39) = -78 \text{ u.e.}$$

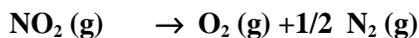
b) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = -2 s_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2 s_{298}^{\circ} (\text{H}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot (16,71) - 2 (31,21) - 49 = -78 \text{ u.e.}$$

Exercice II. A. 6.

1. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{NO}_2 (\text{g})$ à 298K.



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{O}_2,\text{g}) - 1/2 \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{N}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = - \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 14,35 \text{ u.e.}$$

2. Variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$:



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = s_{298}^{\circ} (\text{CaO},\text{s}) + s_{298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) - s_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 38,4 \text{ u.e.}$$

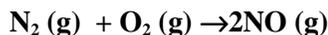
La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ est supérieure à celle accompagnant la réaction de

dissolution de NO_2 (g). Pour ces deux réactions les variations d'entropie sont positives car le désordre augmente avec la dissociation.

B. L'enthalpie libre

Exercice II. B. 1.

1. Enthalpie libre standard $\Delta G_{r,298}^\circ$ de la réaction :



$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ - T\Delta S_{r,298}^\circ$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{NO,g}) = 2 \cdot (21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2 s_{298}^\circ(\text{NO,g}) - s_{298}^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - s_{298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2 \cdot (50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ u.e.}$$

$$\rightarrow \Delta G_{r,298}^\circ = 43,2 - (298 \cdot 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$$

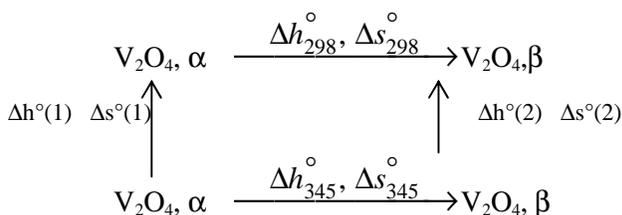
$$\Delta G_{r,298}^\circ = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G_{r,298}^\circ$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO (g))

Exercice II. B. 2.

L'enthalpie libre molaire standard Δg_{298}° de la transformation de l'oxyde de vanadium est :

$$\Delta g_{298}^\circ = \Delta h_{298}^\circ - T\Delta s_{298}^\circ$$



Calcul de l'enthalpie molaire standard de la transformation à 298K

$$\Delta h_{345}^\circ = \Delta h_1^\circ + \Delta h_{298}^\circ - \Delta h_2^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ = \Delta h_{345}^\circ - \Delta h_1^\circ + \Delta h_2^\circ$$

$$\Delta h_{298}^\circ = \Delta h_{345}^\circ - \int_{298}^{345} \Delta C_p dT = \Delta h_{345}^\circ - \int_{298}^{345} [C_p(\beta) - C_p(\alpha)] dT$$

avec $\Delta C_p = 1,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta h_{298}^\circ = 8610 - 1,25(345-298)$$

$$\Delta h_{298}^\circ = 8551,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calcul de l'entropie molaire standard Δs°_{298} de la transformation à 298K :

$$\Delta s^\circ_{298} = \Delta s^\circ_{345} - \int_{298}^{345} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta s^\circ_{345} - \int_{298}^{345} [C_p(\beta) - C_p(\alpha)] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta s^\circ_{298} = 24,81 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta g^\circ_{298} = \Delta h^\circ_{298} - T\Delta s^\circ_{298}$$

$$\Delta g^\circ_{298} = 1166,81 \text{ J.mol}^{-1}$$

Exercice II.B. 3.



Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standards, il faut calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G^\circ_{r,298}$:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CaO,s}) + \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CO}_2,\text{g}) - \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -634,11 - 393,14 + 1210,11 = 182,86 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(\text{CaO,s}) + s^\circ_{298}(\text{CO}_2,\text{g}) - s^\circ_{298}(\text{CaCO}_3,\text{s})$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 213,60 + 39,71 - 92,80 = 160,51 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ_{r,298} = 135,00 \text{ kJ}$$

La décomposition CaCO_3 est impossible car l'enthalpie libre standard de la réaction est positive.

$\Delta G^\circ_{r,298} > 0$ à 25°C et sous une atmosphère.

b) Pour que la décomposition de CaCO_3 devienne possible, il faut que : $\Delta G \leq 0$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = 0$$

$$\text{D'où } T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}}$$

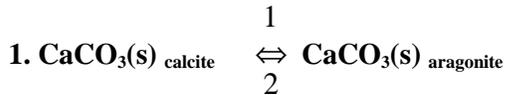
On trouve $T = 1139,24\text{K} = 866,24^\circ\text{C}$

\Rightarrow A pression atmosphérique, le composé CaCO_3 se décompose à partir de 866,24°C.

A noter qu'on a supposé que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_T \text{ et } \Delta S^\circ_{298} = \Delta S^\circ_T$$

Exercice II. B. 4.



Calculons l'enthalpie libre standard de la transformation ΔG°_{298} dans le sens 1 : calcite \rightarrow aragonite

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta h^\circ_{f, 298} (\text{aragonite}) - \Delta h^\circ_{f, 298} (\text{calcite})$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -0,180 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = s^\circ_{298} (\text{aragonite}) - s^\circ_{298} (\text{calcite})$$

$$\Delta S^\circ_{298} = -4,18 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = -180 - 298(-4,18) = 1065,64 \text{ J}$$

2. $\Delta G^\circ_{298} > 0$ dans le sens 1 donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 (sens de la transformation aragonite \rightarrow calcite). C'est la calcite qui est stable à 25°C sous une atmosphère.

3. Pour que l'autre forme soit stable, il faudrait que ΔG_{298} soit inférieur ou égale à 0. Pour cela nous devons faire varier la pression en gardant la température constante.

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + d(PV) \quad \rightarrow dG = dU + d(PV) - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{et} \quad d(PV) = PdV + VdP$$

$$\rightarrow dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta W = -PdV \quad \text{et} \quad \delta Q = TdS$$

$$\rightarrow dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\rightarrow dG = VdP - SdT$$

$$T = \text{constante} \Rightarrow dG = VdP$$

$$d(\Delta G) = (\Delta V)dP \leq 0$$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V \cdot \Delta P \rightarrow \Delta P = -\Delta G_1 / \Delta V \text{ car } \Delta G_2 = 0$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pascal.}$$

$$\text{Joule} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{m}^3$$

$$\Delta V = v_{\text{ar}} - v_{\text{cal}} = -2,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta P = -1065,64J / -2,7510^{-6} m^3 = (1065,64J \cdot 1,013 \cdot 10^5 / 2,75 \cdot 10^{-6})$$

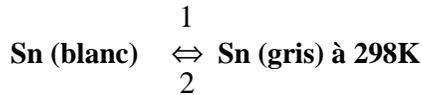
$$= 3925.4 \text{ atm.}$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 3925.4 \text{ atm.}$$

Pour que l'aragonite soit stable il faut accroître la pression de 3925.4 atm.

Exercice II. B. 5.

Dans les conditions standards de pression et de température on a l'équilibre suivant :



Pour connaître qu'elle est la forme la plus stable il faut calculer ΔG°_T de la transformation :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

$$\Delta G^\circ_{298} = 2,21 - [298 (25,75 - 26,33) 10^{-3}] = 2,037 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ_{298} > 0 \text{ la transformation est impossible dans le sens 1}$$

$$\Rightarrow \text{A 298K, c'est l'étain blanc qui est le plus stable.}$$

Exercice II. B. 6.



a) Pour connaître le sens de la réaction à la température 298K et à la pression d'une atmosphère il faut calculer ΔG°_{298} :

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr,s}) + 1/2 \Delta h^\circ_{f,298}(\text{Br}_2,\text{g}) - \Delta h^\circ_{f,298}(\text{CuBr}_2,\text{s})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -25,1 + 3,67 + 33,2 = 11,77 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(\text{CuBr,s}) + 1/2 s^\circ_{298}(\text{Br}_2,\text{g}) - s^\circ_{298}(\text{CuBr}_2,\text{s})$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 21,9 + 29,32 - 30,1 = 21,12 \text{ cal}$$

$$\Delta G^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{r,298} - T\Delta S^\circ_{r,298}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{r,298} = 11800 - 298 \cdot 21,1 = 5500 \text{ cal} = 5,47 \text{ kcal} > 0$$

La réaction de formation $\text{CuBr}_r(\text{s})$ est impossible.

Donc la réaction se déplace dans le sens de formation de $\text{CuBr}_2 (\text{s})$:



b) Les trois composés coexistent à l'équilibre lorsque :

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} = 0$$

Comme l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ et l'entropie $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ ne varient pas avec la température nous avons :

$$T = \Delta H_{r,298}^{\circ} / \Delta S_{r,298}^{\circ}$$

$$T = 11800/21,1 = 557,3 \text{ K} = 284,3^{\circ}\text{C}.$$

CHAPITRE III
LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Définitions et notions devant être acquises : Diagramme de phase d'un corps pur – Relation de Clapeyron – Loi d'action de masse (Guldberg et Waage)- Constantes d'équilibres K_p , K_c , K_χ –Loi de Le Chatelier – Relation de Van't Hoff – Equilibre homogène – Equilibre hétérogène – Variance – Règles de phases (Gibbs) - Coefficient de dissociation

A. Calcul des constantes d'équilibres

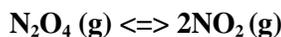
Exercice III. A. 1.

Soit la réaction $n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftharpoons m_1 B_1 + m_2 B_2$

Quelles sont les constantes K_p , K_c , et K_χ de cet équilibre. En déduire les réactions liant K_p , K_c , et K_χ .

Exercice III. A. 2.

On introduit 1,15 g du composé N_2O_4 à l'état solide dans un récipient initialement vide, de capacité d'un litre et de température $25^\circ C$. N_2O_4 se vaporise totalement et se dissocie en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale se fixe à 0,4 atm.

Calculer :

1. Le degré de dissociation α et en déduire le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre.
2. La constante K_p de l'équilibre avec les pressions exprimées en atmosphère.
3. L'enthalpie libre molaire standard de formation de $N_2O_4 (g)$ à $25^\circ C$, sachant que :

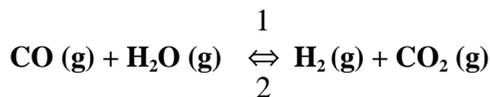
$$\Delta g_{f,298}^0(NO_2, g) = 52,3 kJ.mol^{-1}$$

Les gaz seront considérés comme parfaits.

On donne : $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$, $M(N) = 14g.mol^{-1}$, $M(O) = 16g.mol^{-1}$

Exercice III. A. 3.

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de $900^\circ C$, un courant gazeux, supposé parfait, constitué par un mélange de CO , CO_2 et H_2 sous la pression d'une atmosphère, il s'établit l'équilibre suivant :



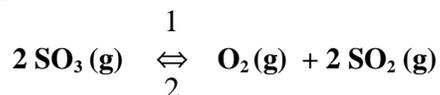
1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H_{r, 298}^\circ$) et d'entropie ($\Delta S_{r, 298}^\circ$) standards de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K_p à 900°C
3. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO, 15 moles de CO₂ et 25 moles H₂.
4. Calculer la température d'inversion de l'équilibre pour favoriser la formation de l'eau.

On donne :

	CO (g)	H ₂ O (g)	H ₂ (g)	CO ₂ (g)
$s_{298}^\circ (J.mol^{-1}.K^{-1})$	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta h_{f,298}^\circ (kJ.mol^{-1})$	-110,4	-241,6	0	-393,1

Exercice III. A. 4.

Soit l'équilibre suivant :

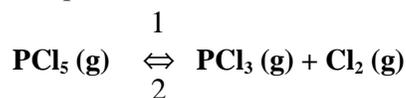


La constante K_p relative à cet équilibre est égale à $3,14 \cdot 10^{-4}$ à la température de 900K et $3,52 \cdot 10^{-3}$ à 1000K

1. Calculer la variance du système.
2. En déduire, dans ce domaine de température, si la réaction est exothermique ou endothermique.
3. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH_T° de cette réaction, en supposant qu'elle reste constante dans le domaine de température considéré ?

Exercice III. A. 5.

On introduit une mole de PCl₅ dans un récipient de 59 litres préalablement vide d'air et qu'on chauffe à 200°C. Il s'établit l'équilibre suivant :



1. Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P du mélange gazeux.
2. Sachant qu'à l'équilibre, la moitié de PCl_5 (g) initialement introduit s'est dissociée, calculer :
 - a) La pression totale du mélange.
 - b) La constante K_p à 200°C .
3. Calculer K_p à 320°C sachant que l'enthalpie molaire de dissociation de $\text{PCl}_5(\text{g})$, qu'on suppose constante entre 200 et 320°C , est de $28,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Le mélange étant ramené à 200°C , calculer sa composition lorsqu'on réduit le volume à 30 litres.
5. Montrer que la loi de Le Chatelier est vérifiée lorsque l'équilibre subit :
 - a) Une variation de température.
 - b) Une variation de volume.

B. Lois qualitatives d'équilibres

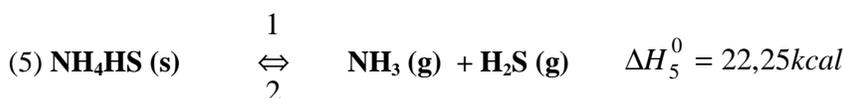
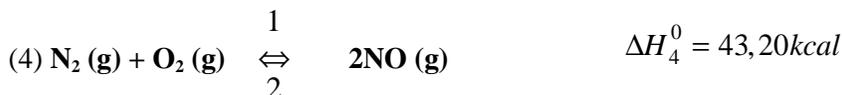
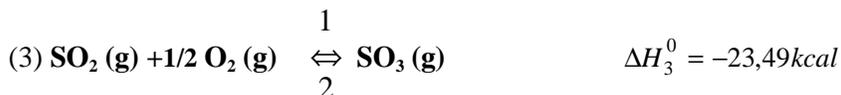
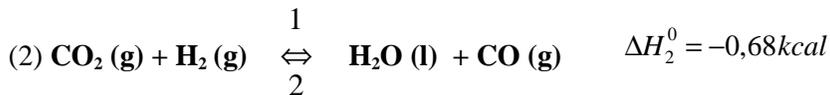
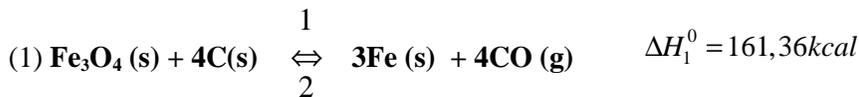
Exercice III. B. 1.

Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression.

Prévoir, sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une élévation de température.

b) L'effet d'une élévation de pression.

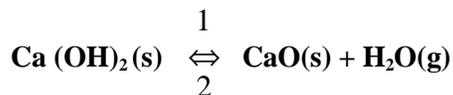


Exercice III. B. 2.

Déplacement d'un équilibre avec modifications de la quantité des constituants.

Chaque constituant est seul dans sa phase.

On considère le système en équilibre suivant à la température T dans un récipient clos de volume V :



Que se passe-t-il si, en maintenant la température T constante:

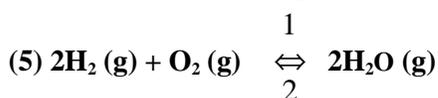
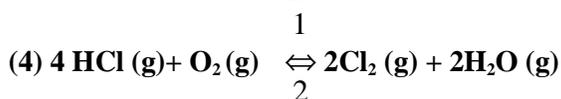
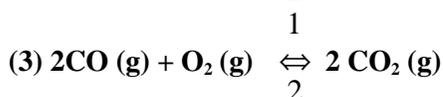
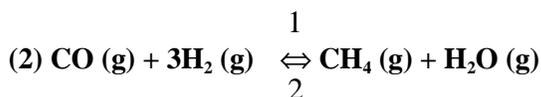
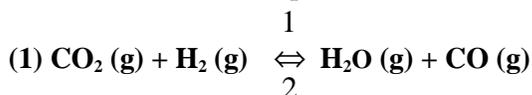
1. On ajoute une mole d'hydroxyde de calcium Ca (OH)_2 .
2. On retire le 1/3 de la quantité de l'oxyde de calcium CaO présent dans l'équilibre précédent.
3. On ajoute une mole de vapeur d'eau, en supposant que l'oxyde de calcium est en excès.

Dans (1) et (2), on considère que la variation des quantités d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de calcium ne modifie pas le volume de la phase gazeuse.

Exercice III-B-3.

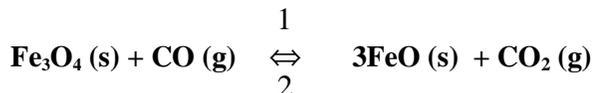
Plusieurs constituants sont présents dans une même phase.

a) On considère les équilibres suivants :



Dans quel sens se déplace chacun de ces équilibres si en maintenant constant le volume total (équilibre 1), on augmente la concentration du méthane (équilibre 2), d'oxyde de carbone (équilibre 3), on diminue celle du chlore (équilibre 4) et celle d'oxygène (équilibre 5)

b) On réalise en vase clos l'équilibre suivant :

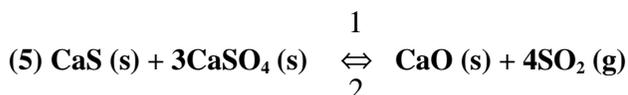
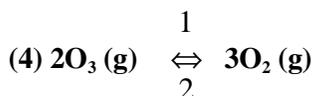
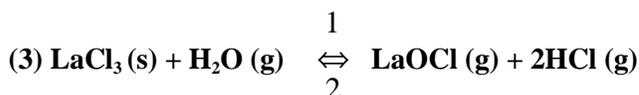
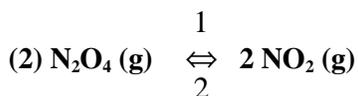
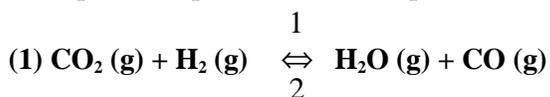


Nommer les constituants dont les variations de concentration entraîneront un déplacement d'équilibre.

Exercice III. B. 4.

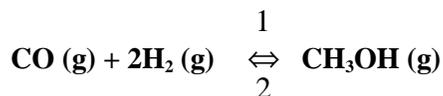
Application de la loi d'action des masses

Donner l'expression de la constante d'équilibre en faisant usage des pressions partielles pour chacun des équilibres suivants :



Exercice III. B. 5.

On considère l'équilibre de synthèse et de dissociation du méthanol :



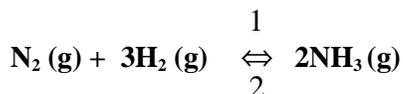
χ_{CO} , χ_{H_2} et $\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ sont les fractions molaires des trois gaz à l'équilibre.

1. Trouver la relation entre K_χ et K_p .
2. Préciser de quel facteur physique dépend K_χ
3. Généraliser la relation trouvée en (1) en l'écrivant pour un équilibre quelconque.

En déduire le cas où la constante K_χ est uniquement fonction de la température.

Exercice III. B. 6.

Dans une enceinte de volume constant, on réalise la synthèse de l'ammoniac suivant la réaction:



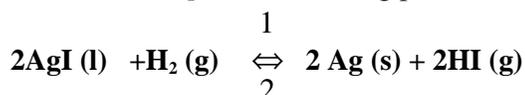
On introduit, à la température T , un nombre de moles a d'azote et un nombre de moles b d'hydrogène. Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est P atm. et x le nombre de moles d'azote qui ont été consommées.

Trouver :

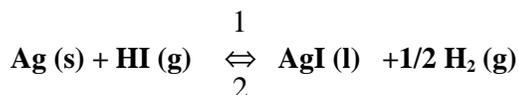
1. L'expression de la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre en fonction de a , b , x et P .
2. L'expression de K_p à la température T pour $a = 1$ et $b = 3$

Exercice III. B. 7.

A 1115K la constante $K_p = 0,168$ mm Hg pour la réaction suivante :



1. Exprimer K_p .
2. Calculer la valeur de la constante K_c de cet équilibre à cette température.
3. Déterminer K'_p et K'_c lorsque l'équilibre est écrit de la façon suivante :

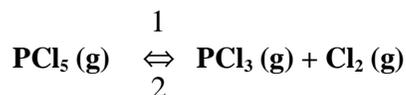


Exercice III. B. 8.

Influence d'un diluant inerte

On réalise successivement les trois expériences suivantes :

1. Dans un récipient vide d'air, indilatable et de volume V , on introduit une mole de pentachlorure de phosphore PCl_5 . On porte ce récipient dans un four à 525K. L'équilibre suivant s'établit :



La constante K_p à cette température est de 1,85atm et la pression mesurée est égale à 2 atmosphères.

2. Dans une seconde expérience on introduit dans le même récipient une mole de pentachlorure de phosphore PCl_5 et une mole d'argon. On porte à nouveau le récipient à 525K et on laisse s'établir l'équilibre de dissociation.
3. Enfin l'équilibre obtenu en (b) étant atteint, on maintient la température constante et on augmente le volume du récipient de façon à ramener la pression à 2 atmosphères.

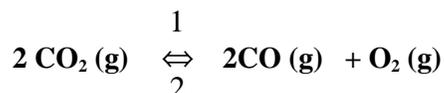
Calculer, dans les trois cas, le nombre de moles de trichlorure de phosphore et de chlore formé à 525K.

Préciser l'influence du gaz inerte sur l'équilibre de dissociation de PCl_5 .

Exercice III. B. 9.

Coefficient de dissociation

Calculer à 2500K, le coefficient de dissociation du gaz carbonique d'après l'équilibre :



Sachant qu'à cette température et sous la pression atmosphérique, un litre du mélange gazeux pèse 0,2 g.

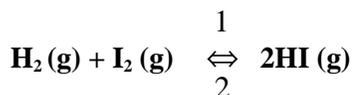
On néglige la dissociation de dioxygène en molécules monoatomiques (les gaz sont supposés parfaits).

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice III. B. 10.

Dans un récipient indilatable d'un volume de quatre litres où l'on a préalablement fait le vide, on introduit une certaine quantité de dihydrogène de sorte que la pression de ce gaz dans le récipient, porté à 800K, soit de 0,82 atmosphère.

On introduit ensuite 0,2 moles d'iodure d'hydrogène HI, l'équilibre s'établit :



On sait qu'à 800K la constante K_p de cet équilibre est 37,2.

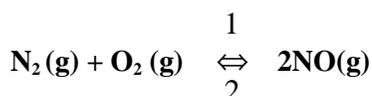
On demande de calculer :

1. La pression totale avant l'équilibre.
2. Le coefficient de dissociation de HI.
3. Les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ;

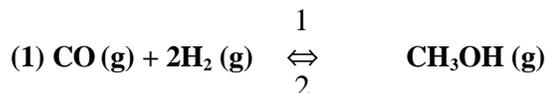
Exercice III. B. 11.

Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température

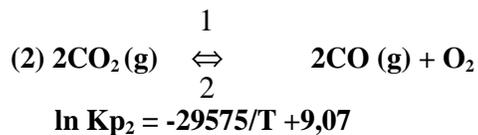
1. La constante K_p a pour valeur $6,84 \cdot 10^{-9}$ à 1000K et $3,61 \cdot 10^{-4}$ à 2000K, pour l'équilibre suivant :



- a) Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction en supposant que cette valeur est constante dans le domaine de température considérée.
 - b) Calculer la variation d'enthalpie de dissociation d'une mole de monoxyde d'azote en supposant que cette valeur est constante dans le domaine de température considérée.
2. Pour chacun des équilibres suivants, on donne la variation de la constante K_p en fonction de la température absolue T.



$$\ln K_{p1} = 4790/T - 11,63$$

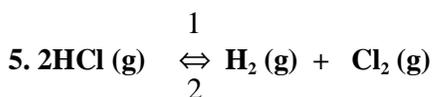
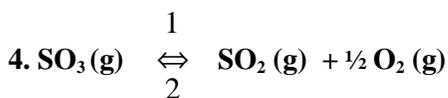
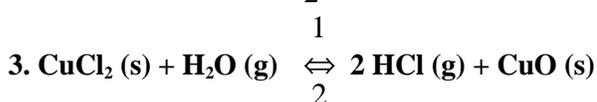
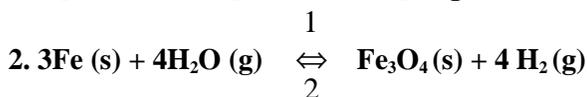


- a) Calculer pour chacun de ces équilibres, la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens 1 en supposant ΔH° constant dans le domaine de température compris entre T_1 et T_2 .
- b) Peut-on préciser sans faire aucun calcul, si les réactions considérées dans le sens 1 sont exothermique ou endothermique ?

Exercice III. B. 12.

Application de la règle des phases

Indiquer l'ordre et la variance des systèmes suivants à l'équilibre. Expliquer dans chaque cas la signification de la variance.

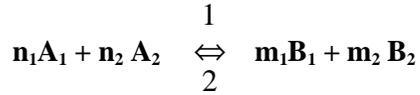


Exercices corrigés des équilibres chimiques

A. Calcul de la constante d'équilibre

Exercice III. A. 1.

Calcul des constantes K_p , K_c et K_χ de l'équilibre suivant :



Soit K_p , la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

$$K_p = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}}$$

Soit K_c , la constante d'équilibre en fonction des concentrations

$$K_c = \frac{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2}}{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}}$$

Soit K_χ , la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires χ_i

$$K_\chi = \frac{(\chi_{B_1})^{m_1} (\chi_{B_2})^{m_2}}{(\chi_{A_1})^{n_1} (\chi_{A_2})^{n_2}}$$
$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{P_t}$$

où n_i , P_i et P_t sont respectivement le nombre de moles, la pression partielle de chaque constituant et la pression totale.

En phase gazeuse, si les gaz sont parfaits, nous avons : $P_i V = n_i R T$

$$[A_1] = \frac{n_{A_1}}{V} = \frac{P_{A_1}}{RT}$$

$$[A_2] = \frac{n_{A_2}}{V} = \frac{P_{A_2}}{RT}$$

$$[B_1] = \frac{n_{B_1}}{V} = \frac{P_{B_1}}{RT}$$

$$[B_2] = \frac{n_{B_2}}{V} = \frac{P_{B_2}}{RT}$$

[A] et [B] sont les concentrations des constituants A et B

$$\Rightarrow K_C = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{RT}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{RT}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{RT}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{RT}\right)^{n_2}}$$

$$K_C = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2} (RT)^{n_1+n_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2} (RT)^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_C = (K_P) RT^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = (m_1 + m_2) - (n_1 + n_2)$$

Δv = la différence de nombres de moles des composés gazeux entre l'état final et l'état initial

$$P_i V = n_i RT$$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i = P_i / P_t$$

$$P_t V = (\sum_i n_i) RT \text{ avec } P_t = \text{pression totale}$$

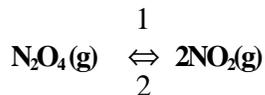
$$\Rightarrow K_\chi = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{P_t}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{P_t}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{P_t}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{P_t}\right)^{n_2}}$$

$$K_\chi = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2} P_t^{n_1+n_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2} P_t^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_P (P_t)^{-\Delta v}$$

Exercice III. A. 2.

1. Degré de dissociation α :



Etat initial à $t=0$ n_0 0

À l'équilibre $n_0(1 - \alpha)$ $2 n_0 \alpha$ $\sum n_i = n_0(1 + \alpha)$

$n = m/M$ avec m la masse de chaque constituant et M la masse molaire de chaque constituant

$$\sum n_i = n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT}$$

d'où $(1 + \alpha) = \frac{PV}{RTn_0}$

$$\alpha = \frac{PV}{RTn_0} - 1$$

avec $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $n_0 = 1,15/92 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ moles,

$T = 298\text{K}$, $V = 1$ litre et $P_T = 0,4 \text{ atm}$.

$$\alpha = \frac{0,4 \cdot 1}{0,082 \cdot 298 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2}} - 1 = 0,31$$

Le nombre de mole de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ à l'équilibre est :

$$n(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = n_0(1 - \alpha)$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Le nombre de mole de $\text{NO}_2(\text{g})$ à l'équilibre est :

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 2 n_0 \alpha$$

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$2. K\chi = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot n_t}$$

$$K\chi = 0,42$$

$$\mathbf{Kp} = \mathbf{K\chi} (P_t)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = 1 \text{ et } P_t = 0,4 \text{ atm.}$$

$$\rightarrow K_p = 0,168 \text{ atm.}$$

$$\text{Avec l'expression : } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t,$$

On obtient le même résultat : $K_p = 0,168 \text{ atm.}$

$$3. \text{ On calcul } \Delta G^\circ_{298} \text{ de l'équilibre : } \Delta G_T = \Delta G^\circ_{298} + RT \ln K_p = 0$$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\Delta G^\circ_{298} / RT$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{298} = 4417,34 \text{ J}$$

Pour calculer l'enthalpie libre molaire standard de formation de $N_2O_4(g)$, on applique l'expression suivante :

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum n_i \Delta g^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta g^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

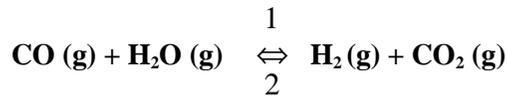
$$\Delta G^\circ_{298} = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2,g) - \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g)$$

$$\Rightarrow \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g) = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2,g) - \Delta G^\circ_{298}$$

$$\Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4,g) = (2.52,3) - 4,417 = 100,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice III. A. 3.

Soit l'équilibre à 298K :



1. Pour calculer l'enthalpie standard de la réaction, on applique la loi de Hess :

$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta h^\circ_{f,298}(H_2,g) + \Delta h^\circ_{f,298}(CO_2,g) - \Delta h^\circ_{f,298}(CO,g) - \Delta h^\circ_{f,298}(H_2O,g)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 0 + (-393,1) - (-110,4) - (-241,6) = -41,10 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = s^\circ_{298}(H_2,g) + s^\circ_{298}(CO_2,g) - s^\circ_{298}(CO,g) - s^\circ_{298}(H_2O,g)$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 130,6 + 213,4 - 197,7 - 188,7 = -42,4 \text{ J.K}^{-1}$$

2. Appliquons la loi d'action de la masse (Loi de Guldberg et Waage), pour calculer la constante d'équilibre.

A l'équilibre $\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln K_p = 0$

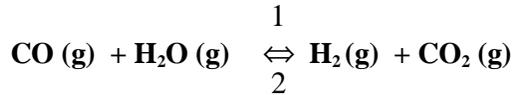
$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p =$$

$$\Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T = -41100 - 1173 \cdot (-42,4) = 8635,2\text{J}$$

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ_T / RT = -8635,2 / 8,31 (273 + 900) = -0,8859$$

$$K_p = 0,412 \text{ à la température de } 1173 \text{ K}$$

3. Nombre de moles de différents constituants du mélange à l'équilibre.



État initiale	$n_o(\text{CO})$	$n_o(\text{H}_2\text{O})$	$n_o(\text{H}_2)$	$n_o(\text{CO}_2)$
	20	0	25	15
A l'équilibre	$20 - x$	$0 - x$	$25 + x$	$15 + x$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{(25 + x)(15 + x)}{(20 - x)(-x)} = 0,412$$

$$\Rightarrow 0,6 x^2 + 32 x + 375 = 0$$

$$\Rightarrow x = -8,7 \text{ mole}$$

$$n(\text{CO}) = 28,7 \text{ moles} ; n(\text{H}_2) = 16,3 \text{ moles} ;$$

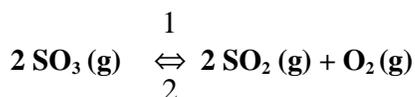
$$n(\text{CO}_2) = 6,3 \text{ moles} ; n(\text{H}_2\text{O}) = 8,7 \text{ moles}$$

4. Par définition, c'est la température T_i pour laquelle $\Delta G^\circ = 0$, ou $K_p = 1$.

$$T_i \text{ vérifie la relation : } T_i = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T_i = \frac{-41,10 \cdot 10^3}{-42,4} = 969,3\text{K}$$

Exercice III. A. 4.



1. La règle des phases détermine dans quelles conditions les phases d'un système hétérogène se trouvent en équilibre.

La règle des phases s'écrit : $V = C + p - \varphi$

Avec $V =$ variance

$C =$ nombre de constituants indépendants ($C = N - r - s$)

$V = N - r - s + p - \varphi$

$N =$ nombre de constituants de l'équilibre.

$r =$ nombre de transformations ou de réactions réversibles entre les constituants (nombre de relations)

$s =$ nombre de relations particulières.

$p =$ nombre de facteurs physiques qui intervient dans l'équilibre en général $p = 2$ (pression et température)

si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$, $p = 1$ (température, la pression n'est plus un facteur d'équilibre)

Pour les systèmes condensés (systèmes composés seulement des phases solides et liquides), nous avons également $p = 1$.

$\varphi =$ nombre de phase

$V = N - r - s + p - \varphi$

$V = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$ Le système est trivariant : P , T et χ_i

ou P , T et P_i .

$$2. K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

à $T = 900^\circ \text{C}$, $K_p = 3,14 \cdot 10^{-4}$

à $T = 1000^\circ \text{C}$, $K_p = 3,52 \cdot 10^{-3}$

On constate que la constante K_p de cet équilibre augmente quand la température augmente de 900°C à 1000°C . L'équilibre se déplace vers le sens 1. La formation de $\text{SO}_2(\text{g})$ et celle de $\text{O}_2(\text{g})$ sont favorisées.

Dans ces conditions la pression de SO_3 diminue et celles de $\text{SO}_2(\text{g})$ et de $\text{O}_2(\text{g})$ augmentent.

D'après la loi de Le Chatelier, si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique.

En effet, on a d'après la relation de Van't Hoff,

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \approx \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad (\Delta H \text{ varie peu avec la pression})$$

$\ln K_p$ augmente lorsque la température augmente $\Rightarrow \Delta H_T > 0$ dans le sens 1

\Rightarrow La réaction est donc endothermique dans le sens 1.

2. Sachant que ΔH_T^0 est constant entre 900°C et 1000°C , l'intégration de la relation de Van't Hoff donne :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

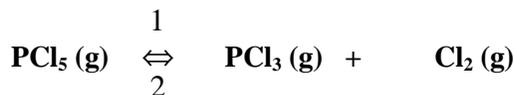
$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \ln \left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = 72,17 \text{ kcal}$$

Exercice III. A. 5



A l'état initial	n	0	0
A l'équilibre	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
Fraction molaire	$(1 - \alpha) / (1 + \alpha)$	$\alpha / (1 + \alpha)$	$\alpha / (1 + \alpha)$
Pression partielle	$(1 - \alpha) P_t / (1 + \alpha)$	$(\alpha P_t) / (1 + \alpha)$	$(\alpha P_t) / (1 + \alpha)$

$$n_t = n(1 + \alpha) \text{ à l'équilibre}$$

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2 P_T}{1 - \alpha^2}$$

2. $\alpha = 0,5 \Rightarrow \sum n_i = n(1 + \alpha)$

avec $n = 1$, nous avons : $n_t = 1 + 0,5 = 1,5$

a) $P_t V = \sum n_i RT \Rightarrow P_t = (\sum n_i RT) / V$

$$P_t = (1,5 \cdot 0,082 \cdot 473) / 59 = 0,986 \text{ atm.}$$

b) $Kp_{473} = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2}$

$$Kp_{473} = \frac{0,5^2 \cdot 0,986}{1 - 0,5^2} = 0,329$$

3. Kp à 320°C

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln Kp_{T_2} = \ln Kp_{T_1} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$Kp_{(T_2)} = \mathbf{165,87}$$

4. On calcul α :

$$Kp = \frac{\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2} = \frac{\alpha^2 (1 + \alpha) RT}{(1 - \alpha^2) V} = \frac{\alpha^2 RT}{(1 - \alpha) V}$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + \frac{\alpha Kp V}{RT} - \frac{Kp V}{RT} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha^2 + 0,2545 \alpha - 0,2545 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = (-0,245 \pm 1,0405) / 2 = 0,393$$

$$\chi_{PCl_5} = (1 - \alpha) / (1 + \alpha) = 0,436$$

$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = 0,282$$

5. Toute perturbation, qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un équilibre chimique entraîne un déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à cette perturbation (loi de Le Chatelier).

a) Variation de la température:

L'augmentation de température entraîne un apport de chaleur :

$$K_p(T_2) > K_p(T_1)$$

PCl_5 se dissocie d'avantage et l'équilibre se déplace dans le sens 1 en absorbant une partie de la chaleur.

b) Variation du volume :

$$P_t = (n_t RT) / V = n (1 + \alpha) RT / V$$

Si le volume diminue, la pression augmente. L'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution de nombres de moles gazeuses (sens 2).

Or si α diminue, $n_t = n (1 + \alpha)$ diminue, ce qui tend à s'opposer à l'augmentation de la pression.

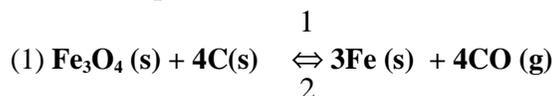
B. Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression

Exercice III. B. 1.

Lois qualitatives des équilibres

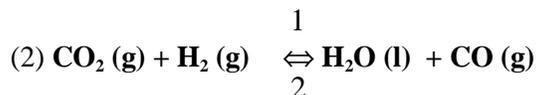
- a) Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction est endothermique.
 b) Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution des nombres de moles gazeuses.

Pour chacun des équilibres suivants, l'évolution est indiquée ci-après.



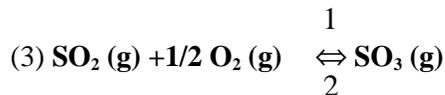
Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_1^\circ > 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.



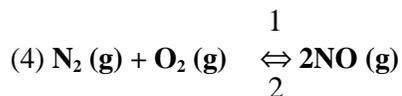
Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car $\Delta H_2^\circ < 0$

Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car $\Delta H_3^\circ < 0$

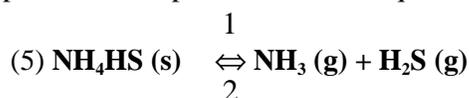
Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_4^\circ > 0$

Si la pression augmente l'équilibre ne change pas car $\Delta n(\text{gaz}) = 0$

=> la pression n'est plus un facteur d'équilibre



Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_5^\circ > 0$

Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2.

Exercice III. B. 2.

Déplacement d'un équilibre avec changement de la quantité des constituants.

Le système est constitué de trois phases et chaque constituant est seul dans sa phase. Dans ce cas, on peut ajouter une certaine quantité de n'importe lequel des trois constituants sans modifier l'équilibre, à condition de ne lui faire subir aucune variation de pression.

Pour les questions (1) et (2) la variation des quantités d'hydroxyde et d'oxyde de calcium ne change pas le volume de la phase gazeuse => L'équilibre ne sera pas modifié.

Pour la question (3) on opère dans un récipient clos (V est constant), par conséquent l'équilibre se déplace dans le sens 2 si on ajoute une mole d'eau à l'état gazeux.

Exercice III. B. 3.

Plusieurs constituants présents dans une même phase

a) Puisque on opère ici à volume constant :

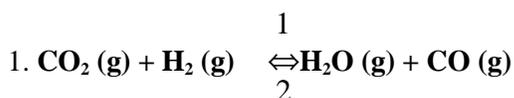
1. Rien ne se passe car la variation des nombres de moles des constituants gazeux entre l'état final et l'état initial est : $\Delta n_g = 0$
2. L'augmentation de concentration du méthane déplace l'équilibre dans le sens 2 où il y a consommation du gaz ajouté.
3. Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 si on augmente la concentration de CO
4. Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 si on diminue la concentration de Cl_2
5. Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 si on diminue la concentration de O_2

b) Une modification de la quantité de Fe_3O_4 ou FeO n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre puisque chacun de ces constituants est seul dans sa phase. Par contre la phase gazeuse est un mélange de CO et CO_2 . On déplacera l'équilibre en agissant sur la concentration de l'un de ces gaz.

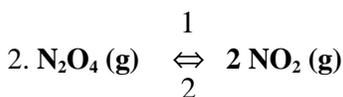
Exercice III. B. 4.

Application de la loi d'action des masses

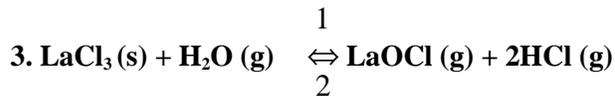
K_p est la constante d'équilibre en fonction de la pression



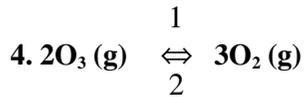
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}$$



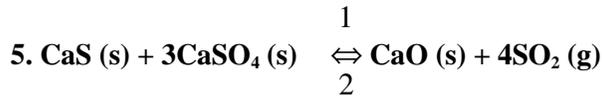
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{LaOCl}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

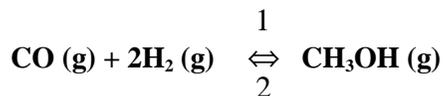


$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2}$$



$$K_p = P_{\text{SO}_2}^4$$

Exercice III. B. 5.



$$1. K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

La fraction molaire : $\chi_i = n_i / \sum n_i$

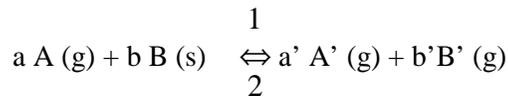
La pression partielle : $P_i = \chi_i P_t$

$$K_p = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} P_t}{\chi_{\text{CO}} P_t \cdot \chi_{\text{H}_2}^2 P_t^2} = \frac{K_\chi}{P_t^2}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p \cdot P_t^2$$

2. K_χ est fonction de la température et de la pression totale.

3. Considérons un équilibre quelconque :



$$K_p = \frac{P_{A'}^{a'} P_{B'}^{b'}}{P_A^a}$$

$$K_p = \frac{\chi_{A'}^{a'} \chi_{B'}^{b'}}{\chi_A^a} P^{(a'+b'-a)}$$

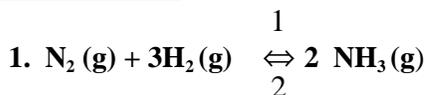
$$K_\chi = K_p \cdot P^{-\Delta n}$$

$$\text{avec } \Delta n (\text{gaz}) = a' + b' - a$$

si $\Delta n (\text{gaz}) = 0$, K_χ sera uniquement fonction de la température

$$\Rightarrow K_\chi = K_p = K_c$$

Exercice III. B. 6.



La solution de cet exercice type très schématique peut être présentée sous la forme du tableau suivant :

	N_2	$3H_2$	$2 NH_3$	mélange gazeux
Nombre de moles à $t = 0$	a	b	0	a+b
Nombre de moles à t_{eq}	a-x	b-3x	2x	$n_t = a + b - 2x$
Fraction molaire	$a-x / n_t$	$b-3x / n_t$	$2x / n_t$	
Pression partielles	$(a-x) P_t / n_t$	$(b-3x) P_t / n_t$	$2x P_t / n_t$	

$$2. K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

Pour $a = 1$ et $b = 3$, nous avons : $n_t = 1 + 3 - 2x = 4 - 2x = 2(2 - x)$

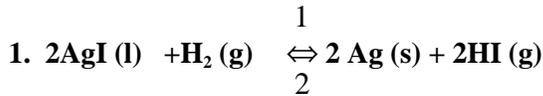
$$P_{N_2} = \frac{(1-x)P_t}{2(2-x)}$$

$$P_{H_2} = \frac{3(1-x)P_t}{2(2-x)}$$

$$P_{NH_3} = \frac{xP_t}{2-x}$$

$$\Rightarrow Kp = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4 P_t^2}$$

Exercice III. B. 7



$$Kp = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}} \quad (Kp \text{ a la dimension d'une pression})$$

1 atm = 760mm de Hg ;

$$Kp = 0,168/760 = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$$



Si on exprime Kp en mm de Hg, on prend : $R = 62,36L. \text{ mm de Hg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$Kc = 0,168 (62,36 \cdot 1115)^{-1}$$

$$Kc = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La nouvelle écriture de l'équilibre nous conduit à :

$$Kp' = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}}$$

$$\Rightarrow Kp' = (Kp)^{-1/2} = (2,22 \cdot 10^{-4})^{-1/2} = 67,1 \text{ atm}^{-1/2}$$

$$\text{et } Kc' = (2,4 \cdot 10^{-6})^{-1/2} = 645 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/2}$$

Exercice III. B. 8.

Influence d'un diluant inerte

- Cherchons l'expression de Kp valable dans les trois cas :

Soit : x : le nombre de moles de PCl_3 et Cl_2 à l'équilibre

a : le nombre de moles d'argon à l'équilibre

n_t : le nombre totale de moles du mélange gazeux et P la pression totale.

A l'équilibre, on aura :

	$\frac{1}{2}$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2}$	+				
	PCl_5 (g)		PCl_3 (g)		+	Cl_2 (g)	Ar	mélange gazeux
A l'état initiale	1		0			0	a	1+a
A l'équilibre	$(1 - \alpha)$		α			α	a	$n_t = a + \alpha + 1$
Pression partielle	$\frac{(1 - \alpha)P}{a + 1 + \alpha}$		$\frac{\alpha P}{a + 1 + \alpha}$			$\frac{\alpha P}{a + 1 + \alpha}$	$\frac{aP}{a + 1 + \alpha}$	

avec $\sum n_i = n_t = a + \alpha + 1$

L'expression de K_p est toujours la suivante :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

L'argon, gaz inerte n'intervient pas dans la réaction. On a donc :

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{n_t (1 - \alpha)}$$

Avec $K_p = 1,85$

1^{ère} expérience : $a = 0$; $n_t = 1 + \alpha$; $P = 2$ atm.

$$\text{On a donc : } 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \quad \rightarrow \alpha = 0,69$$

2^{ème} expérience : L'addition de l'argon augmente la valeur de n et évidemment celle de P . Toutefois, nous n'avons pas modifié ni la température, ni le volume V fixé dans la 1^{ère} expérience. Le rapport p/n restera le même (Appliquer aux deux cas la formule $PV = nRT$). Par conséquent, la valeur de α ne change pas. Nous avons comme précédemment : $\alpha = 0,69$.

3^{ème} expérience : On augmente le volume, le rapport P/n prend par conséquent une valeur inconnue. Toutefois, nous connaissons la valeur de P (2 atm.) et nous pouvons exprimer n en fonction de α .

$$n = a + 1 + \alpha = 1 + 1 + \alpha = 2 + \alpha$$

$$\text{d'où } K_p = 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)}$$

$$\Rightarrow 3,85 \alpha + 1,85 \alpha - 3,70 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,77$$

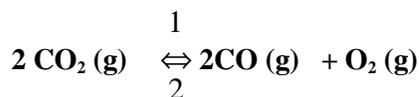
Conclusion : Si on ajoute au mélange gazeux à l'équilibre, un diluant inerte sans modifier le volume de la phase gazeuse, l'équilibre ne change pas.

Si le diluant inerte est ajouté en maintenant la pression constante, l'équilibre est déplacé dans le sens où il y a accroissement du nombre des moles gazeuses, c'est à dire que la dissociation de PCl_5 est favorisée.

N.B : α représente également le coefficient de dissociation de PCl_5 .

Exercice III. B. 9.

Coefficient de dissociation



A l'état initial	n	0	0	
A l'équilibre	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha/2$	$n_t = n(1+\alpha/2)$

Considérons une mole de CO_2 , si α est son coefficient de dissociation à 2500K, nous avons à cette température $(1-\alpha)$ mole de CO_2 , α mole de CO et $(\alpha/2)$ mole de O_2 . Soit $(1+\alpha/2)$ moles gazeuses à l'équilibre.

Le volume occupé par $(1+\alpha/2)$ moles gazeuses dans les conditions de T et P indiquées est :

$$V = \frac{(1 + \frac{\alpha}{2})RT}{P}$$

Loi du gaz parfait $\Rightarrow PV = nRT$

$$\Rightarrow V = nRT/P$$

1 litre du mélange pèse 0,2 g donc V pèse 44g (masse d'une mole de CO_2) :
Loi de conservation de la matière.

Dans les conditions normales de pression et de température

($T = 273\text{K}$ et $P = 1 \text{ atm.}$) une mole de gaz parfait occupe 22,4L.

D'où :

$$(1 + \frac{\alpha}{2}) \cdot \frac{22,4}{1} = V_{273K}$$

A 2500K on a

$$\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{22,4}{1} \cdot \frac{2500}{273} = V_{2500K}$$

Donc :

$$\begin{aligned} (1 + \alpha/2) \cdot (22,4 \cdot 2500/273) \cdot 0,2 &= 44 \\ \rightarrow \alpha &= 0,0363 \end{aligned}$$

3,63% de moles de dioxyde de carbone sont dissociés dans les conditions de température et de pression indiquées.

Exercice III. B. 10.

1. La dissociation de l'iodure d'hydrogène n'entraîne pas de modification de pression car le nombre de mole totale ne change pas

$$\Rightarrow P_t = P_{HI} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V}$$

$$P_{H_2} = 0,82 \text{ atm.}$$

$$P_{HI} = \frac{n_{HI} RT}{V}$$

$$P_{HI} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 800}{4} = 3,28 \text{ atm.}$$

$$P_t = 3,28 + 0,82 = 4,1 \text{ atm.}$$

2. Avant l'équilibre $n_{H_2} = \frac{0,82 \cdot 4}{0,082 \cdot 800} = 0,05 \text{ mol.}$

Calculons le nombre de moles de chaque gaz à l'équilibre, les fractions molaires et les pressions partielles, en appelons α le coefficient de dissociation de HI

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\begin{matrix} 1 \\ \Leftrightarrow \\ 2 \end{matrix}$	$2\text{HI}(\text{g})$	n_g
A l'état initial	0,05		0		0,2	0,25
A l'équilibre	$0,05 + 0,1\alpha$		$0,1\alpha$		$0,2(1-\alpha)$	0,25
Pression partielle	$\frac{(0,05 + 0,1\alpha)4,1}{0,25}$		$\frac{(0,1\alpha)4,1}{0,25}$		$\frac{0,2(1-\alpha)4,1}{0,25}$	

$$K_p = 37,2 = \frac{0,04(1-\alpha)^2}{0,1\alpha(0,05 + 0,1\alpha)}$$

$$\Rightarrow 0,332\alpha^2 + 0,266\alpha - 0,04 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,13$$

$$3. P_{\text{H}_2} = 4,1 \cdot (0,050 + 0,013) / 0,25 = 1,0332 \text{ atm.}$$

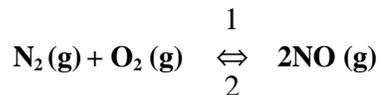
$$P_{\text{I}_2} = 4,1 \cdot 0,013 / 0,25 = 0,2132 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{HI}} = 4,1 - (1,0332 + 0,2132) = 2,8536 \text{ atm.}$$

Exercice III. B. 11.

1. Variation de la constante d'équilibre avec la température

Connaissant la valeur de la constante K_p de l'équilibre



A deux températures différentes, l'équation isobare de Van't Hoff est :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

Cette équation va nous permettre de calculer la variation de l'enthalpie de la réaction (ΔH).

$\Delta H'$ est la variation de l'enthalpie de dissociation d'une mole de NO avec :

$$\Delta H' = -\Delta H/2$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H dT}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 3,61 \cdot 10^{-4} - \ln 6,84 \cdot 10^{-9} = \frac{\Delta H}{2} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} \right)$$

$$\Delta H = 43500 \text{ cal} = 43,5 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H' = -\Delta H/2$$

$$\Delta H' = -43,5/2 = -21,75 \text{ kcal.}$$

$$2. \text{ On sait que } \ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(formule intégrée de Van't Hoff) (voir exercice précédent)

$$\text{On a : } \ln(K_p)_T = 4790/T - 11,63$$

$$\text{La fonction } \ln(K_p)_T \text{ est de la forme } \ln(K_p)_T = \frac{a}{T} + b$$

$$\text{D'où : } \ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow -a = \Delta H / R$$

$$\Rightarrow \Delta H = -a R$$

ΔH a le signe inverse de a

$$\text{a. Réaction 1 : } a = 4790 \Rightarrow \Delta H_1 = -9580 \text{ cal}$$

$$\Delta H_1 < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

$$\text{Réaction 2 : } a = -29575 \Rightarrow \Delta H_2 = 29575,2 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 > 0 \Rightarrow \text{réaction endothermique}$$

$$\text{c. On a dans chaque cas } \ln(K_p)_T = a/T + b$$

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{ou } \Delta H = -a \cdot R$$

Par conséquent, ΔH aura le signe inverse de a

1. Réaction exothermique dans le sens 1
2. Réaction endothermique dans le sens 1

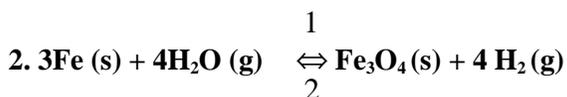
Exercice III. B. 12.

Application de la règle de phase

Voir exercice IIIA.



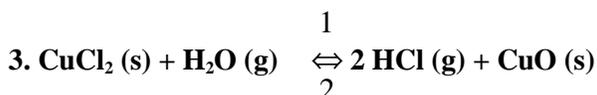
$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 2 - 0 + 2 - 3 = 0$ indique que le système est invariant



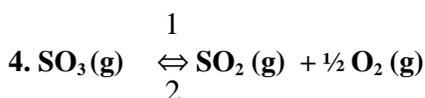
$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1$ ici $p = 1$

car $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ la pression n'a aucune influence sur l'équilibre

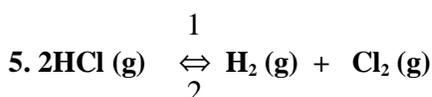
Le système est considéré ternaire ($C = 3$) et monovariant ($V = 1$)



$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2$ indique que le système est bivariant.



$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$ indique que le système est trivariant.



$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 1 - 1 + 1 - 1 = 1$ indique que le système est monovariant.

$s = 1$ car $P_{\text{H}_2(\text{g})} = P_{\text{Cl}_2(\text{g})}$ et $p = 1$ car $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$

