

La Thermodynamique-
Thermochimie
* Séance N° 4 *

Valeurs de R
(constante des gaz parfait)

Unités

8 , 314

$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

0 , 08206

$L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ {

$8 , 2057 \cdot 10^{-5}$

$m^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

62 , 3637

$L \cdot Torr \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

1.987

$cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Exercice N° 1:

Soit l'équilibre: $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$

1°/ Calculer ΔH_R° , ΔG_R° et ΔS_R° à 25 °C et 1atm.

2°/ la réaction est-elle possible à 25 °C et 1atm ?

3°/ l'élévation de la température est-elle favorable à la formation de $C_2H_5OH(g)$?

4/ Calculer $\Delta G_R^\circ(573k)$ en admettant que ΔH_R° est constante entre 298k et 573k.

Déduire $K_p(573k)$.

5°/ comment agir sur la pression totale P_t et la température T pour favoriser la formation de $C_2H_5OH(g)$.

6°/ A l' instant initial, on mélange à 573k une mole de $C_2H_4(g)$ et une mole de $H_2O(g)$.

Calculer en moles la composition du mélange à l'équilibre sachant que la pression totale est de 300 atm.

Données à 25 °C et 1atm, $R = 8,31 J.K^{-1}. mol^{-1}$

Composés	$\Delta H_f^\circ(KJ. mol^{-1})$	$\Delta G_f^\circ(KJ. mol^{-1})$
$C_2H_4(g)$	52,30	68,15
$H_2O(g)$.	-241,85	-228,6
$C_2H_5OH(g)$.	-235,10	-168,50

Solution :

1°) Calculons ΔH°_R , ΔG°_R et ΔS°_R à 25°C et 1 atm :

Appliquons la loi de Hess : $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta H^\circ_R &= \sum \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_f (\text{réactifs}) \\ \Rightarrow \Delta H^\circ_R &= \Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, g) - \Delta H^\circ_f(C_2H_4, g) - \Delta H^\circ_f(H_2O, g) \\ \Rightarrow \Delta H^\circ_R &= -45,55 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta G^\circ_R &= \sum \Delta G^\circ_f (\text{produits}) - \sum \Delta G^\circ_f (\text{réactifs}) \\ \Rightarrow \Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_f(C_2H_5OH, g) - \Delta G^\circ_f(C_2H_4, g) - \Delta G^\circ_f(H_2O, g) \\ \Rightarrow \Delta G^\circ_R &= -8,05 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta G^\circ_R &= \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R \Rightarrow \Delta S^\circ_R = \frac{\Delta H^\circ_R - \Delta G^\circ_R}{T} \\ \Rightarrow \Delta S^\circ_R &= -125,84 \text{ J.K}^{-1}. \end{aligned}$$

2°) $\Delta G^\circ_R < 0 \Rightarrow$ la réaction est possible à 25°C et 1 atm.

3°) $\Delta H^\circ_R < 0$ implique qu'une élévation de température n'est pas favorable à la formation de $C_2H_5OH(g)$.

4°) Calculons $\Delta G^\circ_R(573K)$ et K_p :

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T} - \frac{\Delta G^\circ_{T_0}}{T_0} = \Delta H^\circ_R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow \Delta G^\circ_{573K} = 26,56 \text{ kJ.}$$

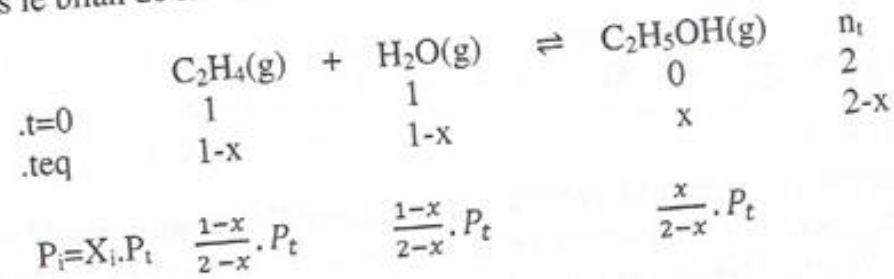
$$\text{Sachant : } \Delta G^\circ_R = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = 3,78 \cdot 10^{-3} \text{ atm.}$$

5°) Pour favoriser la formation de $C_2H_5OH(g)$:

- il faut travailler à des températures $< 25^\circ C$;
- ou à des pressions élevées, car lorsque la P totale augmente, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution du nombre de moles de gaz (soit $\Delta n < 0$), donc vers la droite (sens 1).

6°) Calculons en moles la composition du mélange à l'équilibre.

Faisons le bilan de la réaction :



$$K_p = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}} \Rightarrow K_p = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2 \cdot P_t}$$

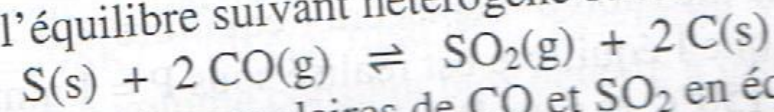
Puisque : $0 < x < 1 \Rightarrow x = 0,316$

A l'équilibre, on a : $n(C_2H_4) = n(H_2O) = 1 - x = 0,684 \text{ mol.}$

Et $n(C_2H_5OH) = x = 0,316 \text{ mol.}$

Exercice N°4 :

On considère l'équilibre suivant hétérogène suivant :



1°) Calculer les fractions molaires de CO et SO₂ en équilibre à 1100 K sous P = 1atm, sachant qu'à cette température la constante d'équilibre K_p = 0,22.

2°) Comment se déplace l'équilibre si :

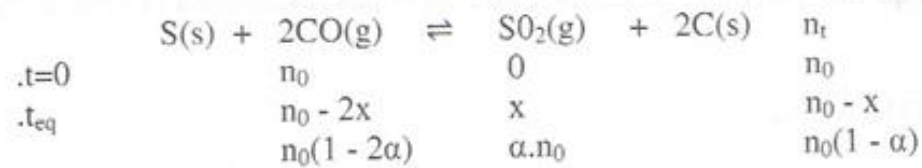
a) on introduit de l'argon (gaz inerte) à volume constant ;

b) on augmente la température ;

c) on diminue la pression.

Solution :

Faisons le bilan de la réaction : $\alpha = x/n_0 \Rightarrow x = \alpha \cdot n_0$



$$P_i = X_i \cdot P_t \quad \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} \cdot P_t \quad \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot P_t$$

1°) Calculons les fractions molaires de CO et SO₂ :

Exprimons K_p :

$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{CO}^2} \quad \text{soit} \quad K_p = \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1-2\alpha)^2} \cdot P_t^{-1}$$

AN : K_p = 0,22 et P_t = 1atm.

Pour déterminer la valeur de α , il faut résoudre l'équation du 2nd degré en α , avec la condition sur la fraction molaire de CO suivante :

$$X_{CO} = n_0(1 - 2\alpha) > 0 \quad \text{ou encore} \quad X_{CO} = (1 - 2\alpha) > 0 \quad \text{d'où} \quad \alpha < 0,5 .$$

On obtient $\alpha = 0,14$.

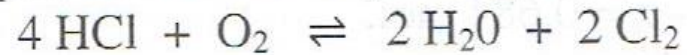
$$X_{CO} = \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} \quad ; \quad X_{SO_2} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \Rightarrow \quad X_{CO} = 0,837 \quad \text{et} \quad X_{SO_2} = 0,163$$

2°) Déplacement de l'équilibre :

- Si on introduit de l'argon (gaz inerte) à volume constant, pas d'effet sur l'équilibre.
- Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction est endothermique, $\Delta H > 0$, sens (2) (vers la gauche).
- Si on diminue la pression, augmentation du nombre de moles de gaz, sens (2).

Exercice N°5 :

On étudie l'équilibre suivant en phase gazeuse à 150°C :



1°) Calculer la constante d'équilibre K_p en fonction de la pression totale P , sachant qu'au départ de la réaction nous avons un mélange de 3 moles de HCl et 2 moles de O_2 , et qu'à l'équilibre il reste 1,45 moles de O_2 .

2°) Dans quel sens une augmentation de la pression P déplacera l'équilibre ?

3°) Quelle est la valeur de ΔG_R° sachant que l'équilibre est réalisé sous $P = 1 \text{ atm}$?

4°) Déterminer ΔH_R° de cette réaction à 150°C et sous $P = 1 \text{ atm}$.

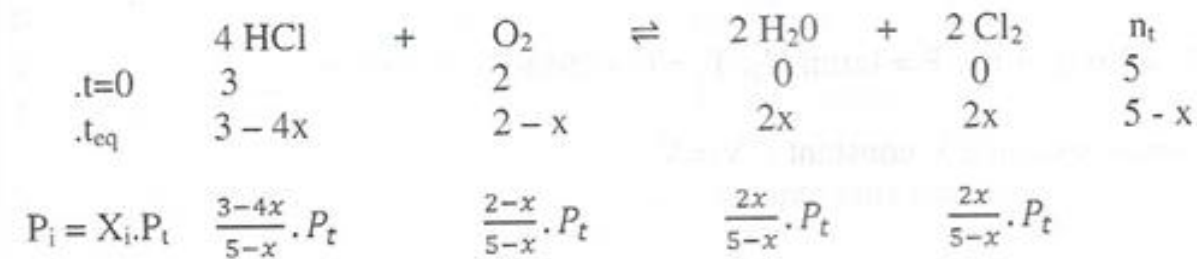
Dans quel sens sera déplacé l'équilibre si T augmente ?

Données : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 189$; $S^\circ(\text{HCl}) = 187$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205$;

$S^\circ(\text{Cl}_2) = 223$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Solution :

1°) Calcul de K_p . Écrivons le bilan de la réaction :



Exprimons K_p :

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2 \times P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \times P_{O_2}}$$

A l'équilibre, il reste 1,45 moles de O₂ donc :

$$2 - x = 1,45 \Rightarrow x = 0,55 \text{ d'où } K_p = 10,97 \cdot P_t^{-1}.$$

2°) Une augmentation de P déplacerait l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz donc sens (1) (vers la droite).

$$3^\circ) \Delta G^\circ_T = -RT \cdot \ln K_p$$

$$\text{A.N. : } R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; T = 423\text{K} ; P = 1\text{atm} \text{ donc } K_p = 10,97.$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{423\text{K}} = -8,42 \text{ kJ.}$$

4°) Calcul de ΔH°_R à $T = 423\text{K}$ et sous $P = 1\text{atm}$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T \Rightarrow \Delta H^\circ_T = \Delta G^\circ_T + T \cdot \Delta S^\circ_T \quad (1)$$

$$\Delta S^\circ_T = \Sigma S^\circ(\text{produits}) - \Sigma S^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta S^\circ_T = 2S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 2S^\circ_{\text{Cl}_2} - 4S^\circ_{\text{HCl}} - S^\circ_{\text{O}_2} \Rightarrow \Delta S^\circ_T = -129 \text{ J.K}^{-1}.$$

$$\text{A.N. sur la relation (1)} \Rightarrow \Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{423\text{K}} = -63 \text{ kJ.}$$

Si T augmente l'équilibre sera déplacé dans le sens où la réaction est endothermique, c'est-à-dire $\Delta H > 0$, donc dans le sens (2), (vers la gauche).

Exercice N°2 :

Le dioxyde de soufre gazeux s'oxyde en présence de dioxygène gazeux en trioxyde de soufre gazeux, Ecrire la réaction.

On mélange le SO_2 et O_2 en proportion stœchiométrique dans un réacteur fermé, la pression totale est maintenue constante qui vaut 1 bar, à l'équilibre, la fraction molaire de SO_3 dans le mélange gazeux est égale a 0.88, calculer la constante d'équilibre de la réaction
A la température de la réaction on a :

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-207	-396	0
L'entropie standard S° (J/K.mol)	248	257	205

En supposant que ses valeurs ne dépendent pas de la température, calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$.

Calculer la variation d'entropie standard $\Delta_r S^\circ$.

Donner la relation permettant de calculer la température a laquelle s'effectue la réaction.

Dans quel sens faut-il varie la température pour augmenter la proportion de SO_3 formée.

Dans quel sens faut-il varie le volume pour augmenter la proportion de SO_3 formée.