

***«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 Altwaijri
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 : $M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(N) = 14 \text{ g mol}^{-1}$

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 :

$$C_p(I_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(I_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(I_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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 :

$$C_p(H_2O, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V(H_2O, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(H_2O, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V(H_2O, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

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

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

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

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 :

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

Les capacités thermiques molaires :

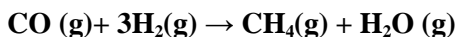
$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 37,62 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

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

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

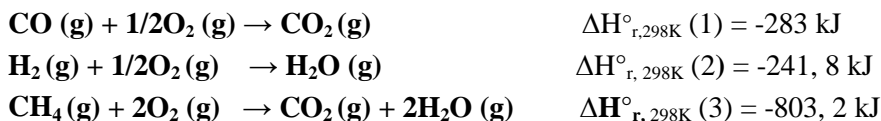
Exercice I. C. 1.

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



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

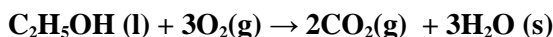
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^{\circ}_{\text{r}, 298\text{K}}$ de CO , de H_2 et de CH_4 :



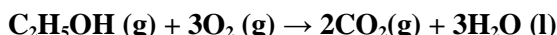
Exercice I. C. 2.

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 :

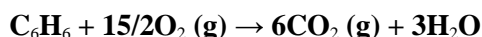


b) à la température de 25°C :



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 $\Delta H^\circ_{r,298\text{K}}$ 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.

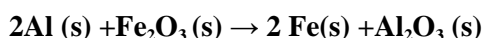
Sachant que : $\Delta h_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}) = -1822,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

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

Exercice I. C. 5.

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

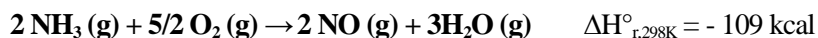


Sachant que : $\Delta h_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{s}) = -196,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$$\Delta h_{f,298}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{s}) = -399,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice I. C. 6.

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



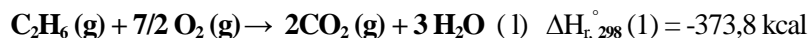
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO} (\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$.

On donne :

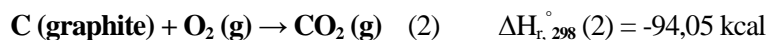
$$\Delta h_{\text{f}, 298\text{K}}^\circ (\text{NO}, \text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta h_{\text{f}, 298\text{K}}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

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 :

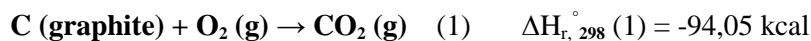


En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$

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 $\Delta h_{\text{f}, 298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g})$.
- 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 :

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

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

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

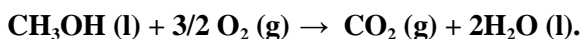
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

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:

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

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

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

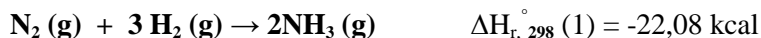
$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

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

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.

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

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

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en cal mol⁻¹K⁻¹

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

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

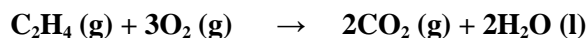
On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

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 $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$

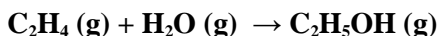
$$\Delta h_{\text{sub}}^{\circ} (\text{C, s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O, l}) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.
2. Calculer l'énergie de liaison $\text{C} = \text{C}$ dans $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

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

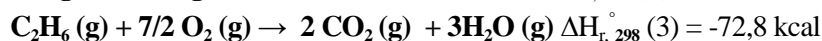
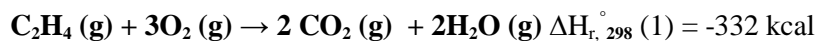
$$\Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, g}) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f},298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O, g}) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

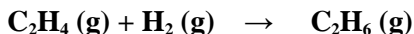
Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
Δh_{298}° (liaison) (kJ.mol ⁻¹)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Exercice I. C. 14.

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



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{\text{r},298}^{\circ}$ (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

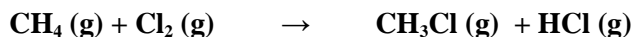
On donne : $\Delta h_{\text{sublimation}}^\circ (C,s) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

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

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

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

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1\text{atm}..22,4\text{L}}{1\text{mol}.273\text{K}} \\ R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{1,013.10^5 \text{ Pa}.22,410^{-3} \text{ m}^3}{1\text{mol}.273\text{K}}$$

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

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

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad R = \frac{760\text{mmHg}.22,4\text{L}}{1\text{mol}.273\text{K}} \\ R = 62,36 \text{ L.mmHg mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

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

$$n_i = \frac{RT}{PV}$$

$$M_i = m_i / n_i$$

$$M = \frac{mRT}{PV}$$

$$M = \frac{0,896.62,36.(273 + 28)}{730.0,524}$$

$$M = 43,97 \text{ g/mol.}$$

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

$$n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mol}$$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i ;$$

$$\sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$\sum_i n_i = 0,1375 \text{ mol.}$$

$$\sum_i \chi_i = 1$$

(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 :

$$P_i = \chi_i P_T ;$$

$$\text{Avec } P_T = \sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$$

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 : $PV = \sum_i n_i RT$

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{P}$$

$$V = 3,38 \text{ litres.}$$

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 :

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

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

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

$$n(O_2) = \left(\frac{21}{100} \right) \cdot n_t = \left(\frac{21}{100} \right) \frac{1.1}{0,082 \cdot 300} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

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

$$m(O_2) = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,016 \text{ g}$$

$$m(O_2) = 0,016 \text{ g}$$

$$m(CO_2) = \left(\frac{0,03}{100} \right) \frac{1.1}{0,082 \cdot 300} \cdot 44 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

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

Dans un litre d'air il y a 0,016 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 :

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

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

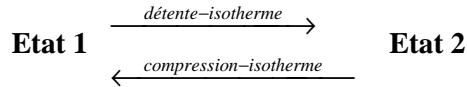
Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14% en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N₂ et (80- 24,912)g de CH₄.

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)

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

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

$$Q = 0$$

d) Travail mis en jeu pour la détente adiabatique réversible

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = W$$

$$W = -1184 \text{ J mol}^{-1}$$

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

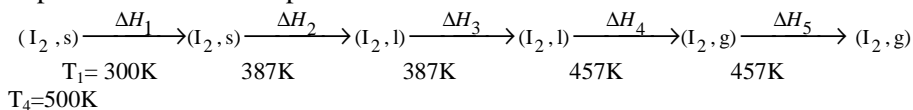
$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

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

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 : $\Delta H_4^\circ = n \Delta h_{\text{vaporisation}}^\circ (I_2, l)$

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

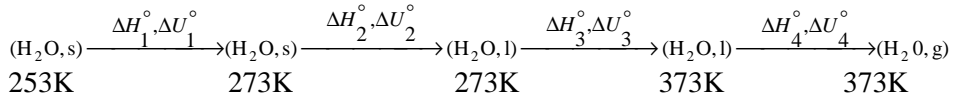
L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est : $\Delta H_5^\circ = \int_{457}^{500} n C_p (I_2, g) dT$

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

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

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

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.

$$\Delta H_1^\circ = 10 \cdot 0,5 \cdot (273 - 253) = 100 \text{ cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^\circ = m \Delta H_{\text{fusion}}^\circ$

$$\Delta H_2^\circ = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal}$$

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

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

$$\Delta H_3^\circ = 10 \cdot 1 \cdot (373 - 273) = 1000 \text{ cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H_4^\circ = m \Delta H_{\text{vap}}^\circ$

$$\Delta H_4^\circ = 10 \cdot 539 = 5390 \text{ cal}$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta (PV) &= P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(\text{s})_{273} \\ &- V(\text{s})_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ = \Delta U_1^\circ = 100 \text{ cal.} \end{aligned}$$

b) $\Delta U_2^\circ = \Delta H_2^\circ - P [V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273}]$

$$V(\text{l})_{273} - V(\text{s})_{273} = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_2^\circ = 800 - [1,013 \cdot 10^5 \cdot (-1,6 \cdot 10^{-6})] / 4,18 \cdot 18 = 800 - 2,15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta U_2^\circ \approx 800 \text{ cal.}$$

c) $\Delta U_3^\circ = \Delta H_3^\circ = 1000 \text{ cal.}$

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

$$d) \Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P (V_g - V_l)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082.373 = 16,99L$$

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

$$\Delta U^\circ_4 = \Delta H^\circ_4 - P V_g$$

$$\Delta U^\circ_4 = 5390 - [(1,013 \cdot 10^5 \cdot 16,99 \cdot 10^{-3}) / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$

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

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 :

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

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

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

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

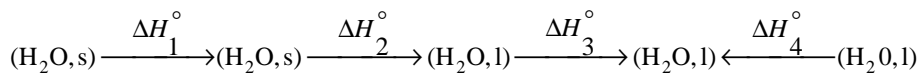
2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

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 :

$$\Delta H_2^{\circ} = Q_2 = 6,0510^3 \text{ J.}$$

- 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

$$\Delta H_4^{\circ} = Q_4 = 4.75,24 (T_{eq} - 298)$$

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

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

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

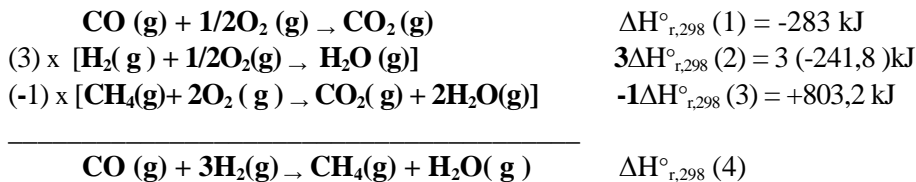
$$\Rightarrow T_{eq} = 275,4\text{K}$$

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

Exercice I. C. 1.

L'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ 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 $\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

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

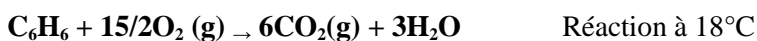
$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,31 \cdot 273 = -2268,63 \text{ J} = -2,268 \text{ kJ}$$

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.



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

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

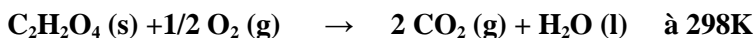
$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -0,9 \cdot 10^3 = \Delta n_g \cdot 2 \cdot 291$$

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

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

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

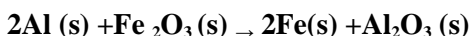
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

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

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

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

Exercice I. C. 5.



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

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

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

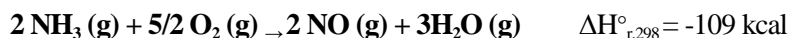
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

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

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

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

Exercice I. C. 6.

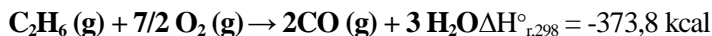


Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac (voir exercices précédents).

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

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

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 :

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

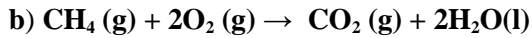
On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_{f,298}^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_{f,298}^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

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

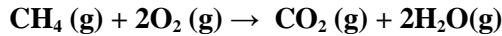
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

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

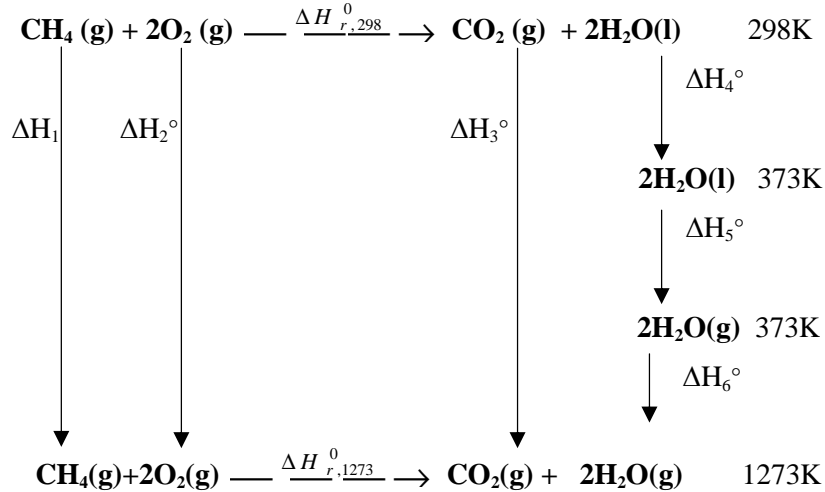
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



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 :



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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H_4^\circ = 2.18 (373-298).10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta h_v^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2.9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

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

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

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

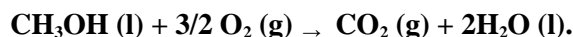
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g}) + 2 C_p \text{H}_2\text{O} (\text{l})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g}) - 2 C_p \text{O}_2 (\text{g}))$$

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

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.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

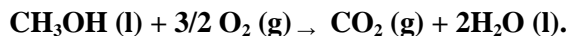
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

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

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

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

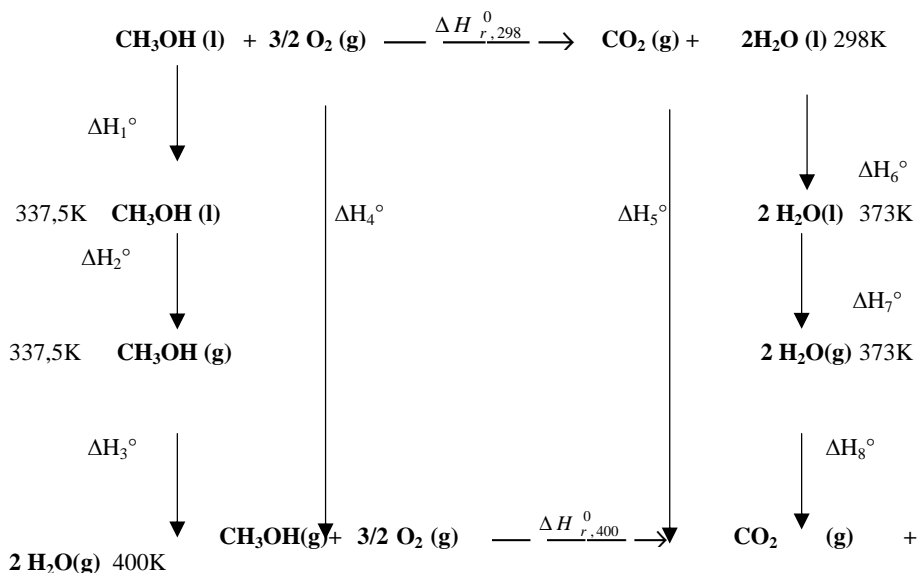
Connaissant $\Delta H_{r,298K}^\circ$ de la réaction :



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 :



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

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_{400K} - \Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_7 - \Delta H^\circ_8 = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,400K} = \Delta H^{\circ}_{r,298} + \Delta H^{\circ}_5 + \Delta H^{\circ}_6 + \Delta H^{\circ}_7 + \Delta H^{\circ}_8 - \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_4$$

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{337,5} C_p(CH_3OH, l) dT$$

$$\Delta H_1^0 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2 \text{ J}$$

$$\Delta H_2^0 = n \cdot \Delta h_{\text{vap}, 337,5}^0(\text{CH}_3\text{OH}, 1) \quad \Delta H_2^0 = 1,35 \cdot 4 \cdot 10^3 = 35400 \text{ J}$$

$$\Delta H_3^0 = \int_{337,5}^{400} C_p(CH_3OH, g) dT \quad \Delta H_3^0 = 53,5 (400-337,5) = 3343,75 \text{ J}$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1\text{J}$$

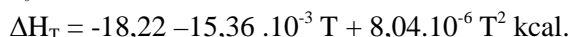
$$\Delta H^\circ_5 = 36,4 (400-298) = 3712,8\text{J}$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = 2.75,2 (373-298) = 11280\text{J}$$

$$\Delta H^\circ_7 = 2.44 \cdot 10^3 = 88000 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_8 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8\text{J}$$

Exercise I. C. 10.



Exercise I. C. 11.

$\Delta h_{f^{\circ},298}(\text{CO}, \text{g})$
 $\xleftarrow{\quad}$
 $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 2\text{N}_2\text{(g)}$
 $\xrightarrow{\quad}$
 $\Delta h_{f^{\circ},298}(\text{CO}_2, \text{g})$

Corps simples

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 :

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

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

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

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

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

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.

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

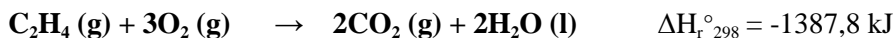
$$67650 = \int_{298}^T [7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T + 2,65 + 2,10 \cdot 10^{-3} T] dT$$

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

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

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

Exercice I. C. 12.



1. On applique la loi de Hess :

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

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

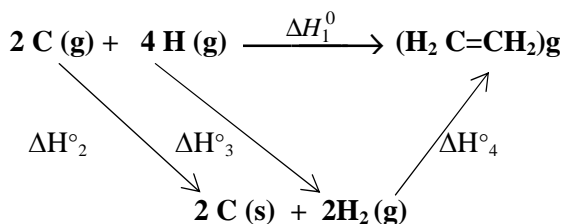
$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^{\circ}$$

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

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

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

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



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

$$\Delta H_1^0 = \Delta h_{298}^0(\text{C=C}) + 4 \Delta h_{298}^0(\text{C-H})$$

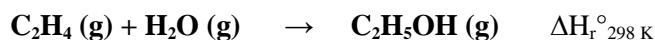
$$\Delta H_2^0 = -2 \Delta h_{\text{sub},298}^0(\text{C,s})$$

$$\Delta H_3^0 = 2 \Delta h_{298}^0(\text{H-H})$$

$$\Delta H_4^0 = \Delta h_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4,\text{g})$$

Nous trouvons : $\Delta h_{298}^0(\text{C=C}) = -611,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice I. C. 13.



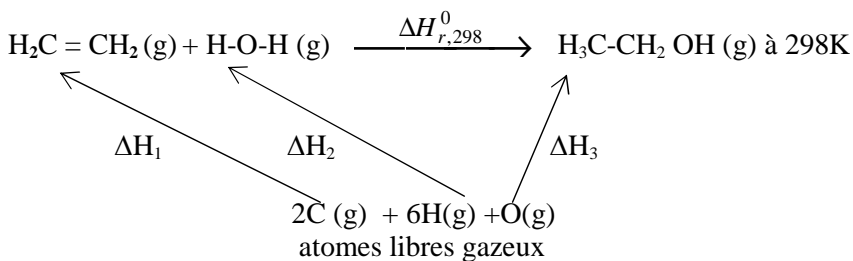
a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta h_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH,g}) - \Delta h_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta h_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

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.

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum n_i \Delta h_{298}^0(\text{liaisons des produits gazeux}) - \sum n_j \Delta h_{298}^0(\text{liaisons des réactifs gazeux})$$



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.

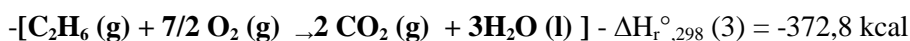
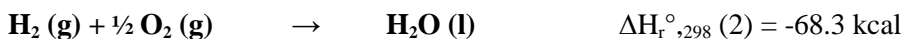
En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.

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.

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



----- :



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

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

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

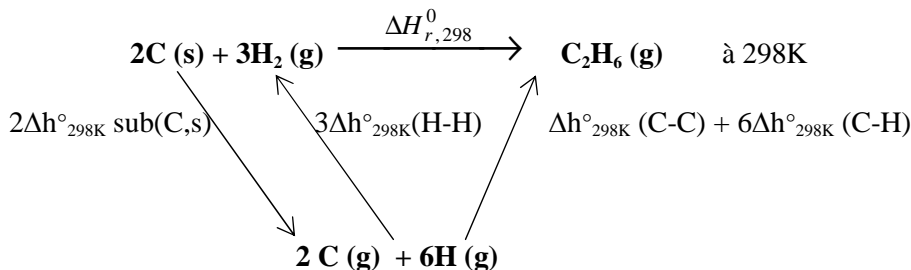
2) La chaleur de formation de C_2H_4 (g) est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ}(4) = \Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_6(g)) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_4(g))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_6(g)) = \Delta H_{r,298}^{\circ}(4) + \Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_4(g))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_6(g)) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

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

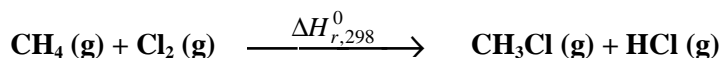


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_6, g)$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(C_2H_6, g) = 2\Delta h_{sub,298}^{\circ}(C,s) - 3\Delta h_{298}^{\circ}(H-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-C) + 6\Delta h_{298}^{\circ}(C-H)$$

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

Exercice I. C. 15. :



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

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

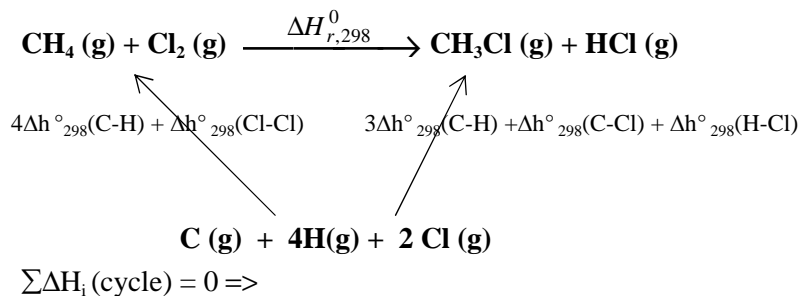
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ}(CH_3Cl, g) + \Delta h_{f,298}^{\circ}(HCl, g) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(CH_4, g) - \Delta h_{f,298}^{\circ}(Cl_2, g)$$

$\Delta h_{f,298}^{\circ}(Cl_2, g) = 0$ car l'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle

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

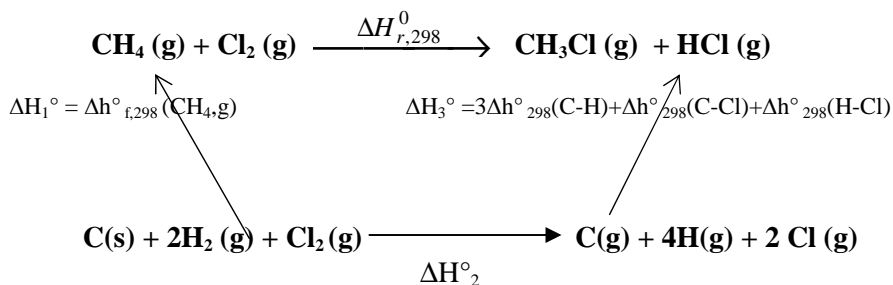
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -24,1 \text{ kcal.}$$

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 :



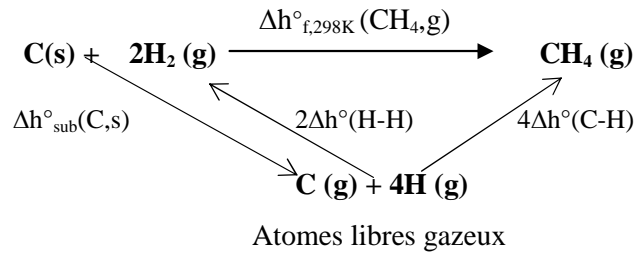
$$\begin{aligned}
 4\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{r,298}^\circ - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) &= 0 \\
 \Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) &= -\Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta H_{r,298}^\circ \\
 \Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) &= -99 \text{ kcal.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

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



$$\begin{aligned}
 \Delta H_2^\circ &= \Delta h_{298\text{K}}^\circ \text{sub}(\text{C}, \text{s}) - 2\Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{H-H}) - \Delta h_{298\text{K}}^\circ(\text{Cl-Cl}) \\
 \sum \Delta H_i(\text{cycle}) &= 0 \quad \Delta H_1^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = 0 \\
 \Delta H_{r,298}^\circ + \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 3\Delta h_{298}^\circ(\text{C-H}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{C-Cl}) - \Delta h_{298}^\circ(\text{H-Cl}) & \\
 - \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C}, \text{s}) + 2\Delta h_{298}^\circ(\text{H-H}) + \Delta h_{298}^\circ(\text{Cl-Cl}) &= 0 \\
 \Rightarrow \Delta h_{\text{sub}}^\circ(\text{C}, \text{s}) &= 170 \text{ kcal.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

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.

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.
2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

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

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 $30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Calculer la variation d'entropie du solide.
2. Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
3. 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 : $\Delta H_{\text{fusion},273K}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J.g}^{-1}$

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

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

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 :

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

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :

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

Exercice II. A. 5.

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

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

$$\Delta h^{\circ}_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}$$

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

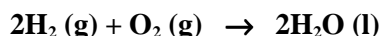
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C, sachant que :

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

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

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

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

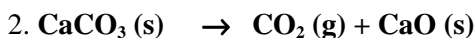
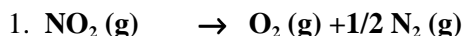


a) En utilisant les entropies molaires standards de formation $\Delta s^{\circ}_{f,298}$.

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 : $\Delta s_{f,298}^{\circ}(\text{NO}_2, \text{g}) = -14,35 \text{ u.e}$

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

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

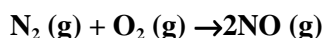
$$s_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ u.e.}$$

(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 :

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

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

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

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

(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 $\Delta h_{345}^{\circ} = 8610 \text{ J.mol}^{-1}$

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 : 92,80 J.mol⁻¹ et 88,62 J.mol⁻¹.

Leurs enthalpies molaires standards de formation sont respectivement :

-1205,72 kJ.mol⁻¹ et -1205,90 kJ.mol⁻¹. La transition de la calcite à l'aragonite se fait avec diminution de volume de 2,75 cm³.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 26,33 J.mol⁻¹.K⁻¹ et que celle de l'étain gris est égale à 25,75 J.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 :

	$\Delta h_{f,298}^0 (\text{kcal.mol}^{-1})$	$s_{298}^0 (\text{cal.mol}^{-1})$
<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 : $dS_{syst} = \frac{\delta Q}{T}$

- 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

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

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

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

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{n R T dV}{T V} = \frac{n R dV}{V}$$

Entropie du système :

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

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

Entropie échangée :

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

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

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

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

b) Entropie créée : $\Delta S \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$

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

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

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

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

Exercice II. A. 2.

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

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

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

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

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

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

La transformation étant spontanée, nous avons :

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

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

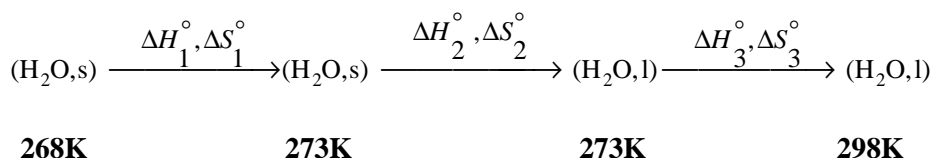
$$\Delta S \text{ échangée} = 22,38 \text{ JK}^{-1}$$

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

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

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

Exercice II. A. 3.



Variation de l'entropie du système est:

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

$$\Delta S_1 = m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \int_{268}^{273} \frac{dT}{T}$$

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

$$\Delta S^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) / T_{\text{fusion}}$$

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

$$\Delta S_3 = m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

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

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

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

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

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

$$Q_1 = \Delta H^\circ_1 = m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \Delta T$$

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

$$Q_2 = \Delta H^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273} (\text{H}_2\text{O}, \text{s})$$

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

$$Q_3 = \Delta H^\circ_3 = m C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \Delta T$$

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

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

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

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

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

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

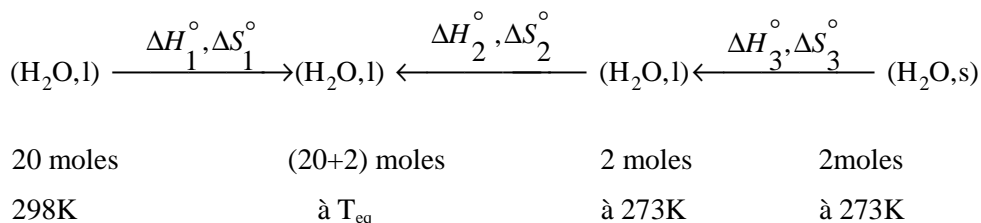
Exercice II. A. 4.

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



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 :

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

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

$$\Delta S_1^0 = -48,7 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie d'échauffement du corps froid est :

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

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

$$\Delta S_2^0 = 8,31 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie de fusion du corps froid est :

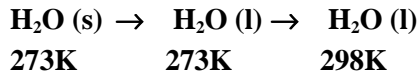
$$\Delta S_3^0 = n_2 \Delta h_{\text{fusion}}^0 / T_{\text{fusion}}$$

$$\Delta S_3^0 = 43,5 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{sys}}^0 = \sum \Delta S_i^0 = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice II. A. 5.

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est $s_{298}^0(H_2O, l)$



$$s_{298}^0(H_2O, l) = s_{273}^0(H_2O, s) + \Delta s_{273}^0(\text{fusion}) + \Delta s^0(\text{d'échauffement})$$

$$\Rightarrow s_{298}^0(H_2O, l) = s_{273}^0(H_2O, s) + \frac{\Delta h_{273}^0, \text{fusion}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T}$$

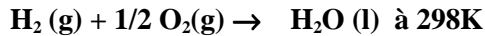
$$\Rightarrow s_{298}^0(H_2O, l) = 10,28 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$s_{298}^0(H_2O, l) = 10,28 + (1440/273) + 11,2 \ln(298/273) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$s_{298}^0(H_2O, l) = 16,71 \text{ u.e}$$

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

$$\Delta s_{f, 298}^0(H_2O, l)$$



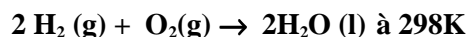
$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

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

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

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

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

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

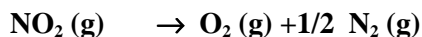
b) Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

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

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

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 $\text{CaCO}_3 (\text{s})$:



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

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

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

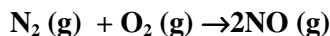
La variation d'entropie standard accompagnant la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ est supérieure à celle accompagnant la réaction de

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 $\Delta G^\circ_{r, 298}$ de la réaction :



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

$$\Delta H^\circ_{r, 298} = 2 \Delta h^\circ_{f, 298} (\text{NO}, \text{g}) = 2 \cdot (21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r, 298} = 2 s^\circ_{298} (\text{NO}, \text{g}) - s^\circ_{298} (\text{N}_2, \text{g}) - s^\circ_{298} (\text{O}_2, \text{g})$$

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

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

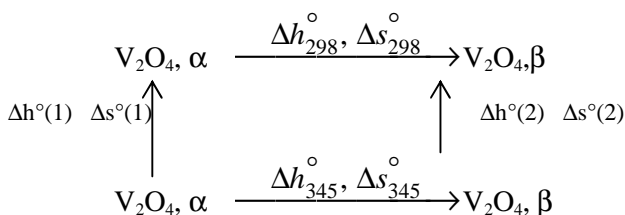
$$\Delta G^\circ_{r, 298} = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G^\circ_{r, 298}$ 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 :

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



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

$$\Delta h^\circ_{345} = \Delta h^\circ_1 + \Delta h^\circ_{298} - \Delta h^\circ_2$$

$$\Delta h^\circ_{298} = \Delta h^\circ_{345} - \Delta h^\circ_1 + \Delta h^\circ_2$$

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

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

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

$$\Delta h^\circ_{298} = 8551,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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 $\Delta G^\circ_{r,298}$:

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

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

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

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

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

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

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 : $\Delta G \leq 0$

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

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

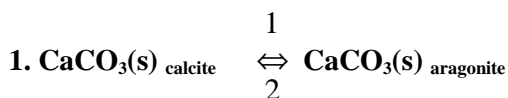
On trouve $T = 1139,24\text{K} = 866,24^\circ\text{C}$

\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.

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

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

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

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

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

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

$$\rightarrow dG = VdP - SdT$$

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

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

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

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

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

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

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

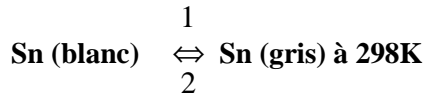
$$= 3925.4 \text{ atm.}$$

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

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 :

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

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

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

=> 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} :

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

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

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

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

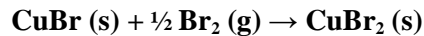
$$\Delta S^\circ_{r,298} = 21,9 + 29,32 - 30,1 = 21,12 \text{ cal}$$

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

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

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 :

$$\Delta G^{\circ}_{r,298} = \Delta H^{\circ}_{r,298} - T\Delta S^{\circ}_{r,298} = 0$$

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

$$T = \Delta H^{\circ}_{r,298} / \Delta S^{\circ}_{r,298}$$

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

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

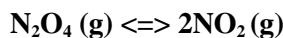
Exercice III. A. 1.

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°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°C , sachant que :

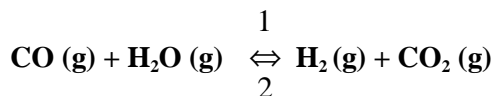
$$\Delta_g^0_{f,298}(NO_2, g) = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les gaz seront considérés comme parfaits.

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

Exercice III. A. 3.

Lorsqu'on envoie dans un four à la température de 900°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 :



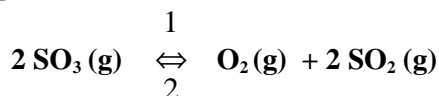
1. Donner les variations d'enthalpie ($\Delta H^\circ_{r, 298}$) et d'entropie ($\Delta S^\circ_{r, 298}$) standards de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre K_p à 900°C
3. Calculer le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre pour un mélange initial à 900°C de 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)
$s^\circ_{298} (J.mol^{-1}.K^{-1})$	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta h^\circ_{f,298} (kJ.mol^{-1})$	-110,4	-241,6	0	-393,1

Exercice III. A. 4.

Soit l'équilibre suivant :

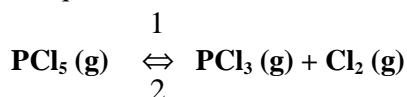


La constante K_p relative à cet équilibre est égale à $3,14 \cdot 10^{-4}$ à la température de 900K et $3,52 \cdot 10^{-3}$ à 1000K

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 $28,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.
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

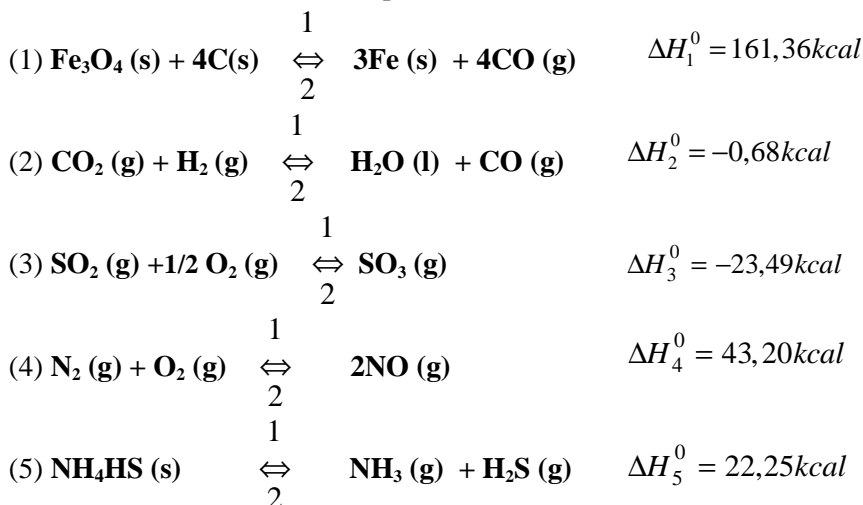
Exercice III. B. 1.

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.

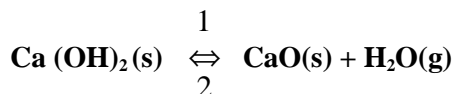


Exercice III. B. 2.

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:

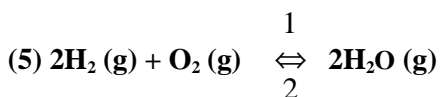
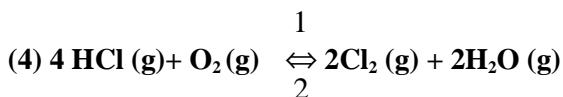
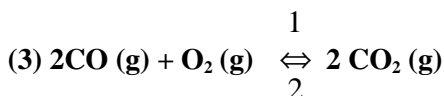
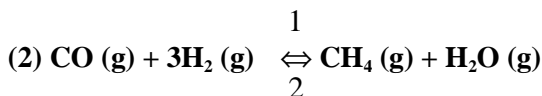
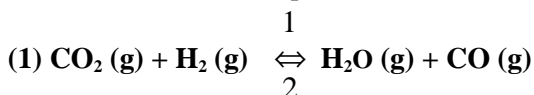
1. On ajoute une mole d'hydroxyde de calcium Ca (OH)₂.
2. On retire le 1/3 de la quantité de l'oxyde de calcium CaO présent dans l'équilibre précédent.
3. On ajoute une mole de vapeur d'eau, en supposant que l'oxyde de calcium est en excès.

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.

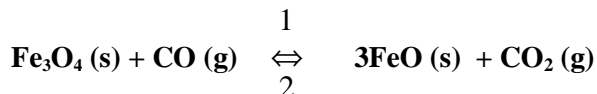
Plusieurs constituants sont présents dans une même phase.

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 :

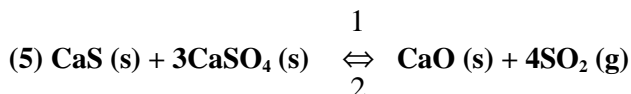
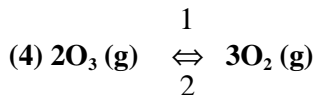
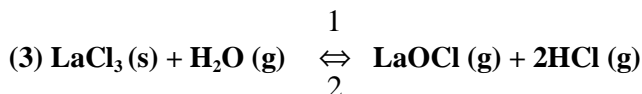
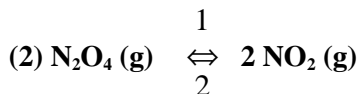
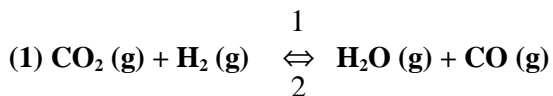


Nommer les constituants dont les variations de concentration entraîneront un déplacement d'équilibre.

Exercice III. B. 4.

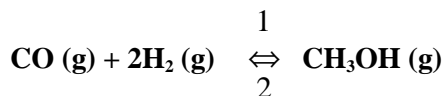
Application de la loi d'action des masses

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 :



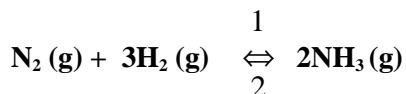
χ_{CO} , χ_{H_2} et $\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ sont les fractions molaires des trois gaz à l'équilibre.

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:



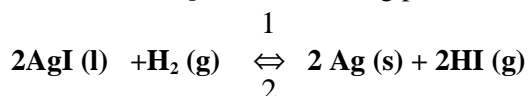
On introduit, à la température T , un nombre de moles a d'azote et un nombre de moles b d'hydrogène. Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est P atm. et x le nombre de moles d'azote qui ont été consommées.

Trouver :

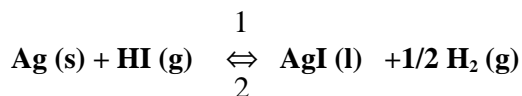
1. L'expression de la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre en fonction de a , b , x et P .
2. L'expression de K_p à la température T pour $a = 1$ et $b = 3$

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 :

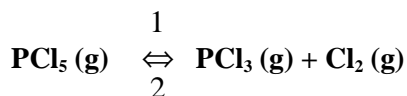


Exercice III. B. 8 .

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.

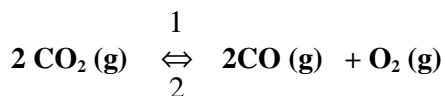
Calculer, dans les trois cas, le nombre de moles de trichlorure de phosphore et de chlore formé à 525K.

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.

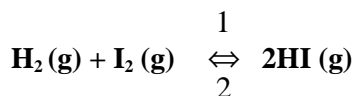
On néglige la dissociation de dioxygène en molécules monoatomiques (les gaz sont supposés parfaits).

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

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.

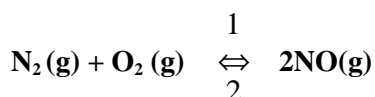
On demande de calculer :

1. La pression totale avant l'équilibre.
2. Le coefficient de dissociation de HI.
3. Les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre ;

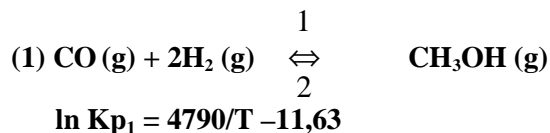
Exercice III. B. 11.

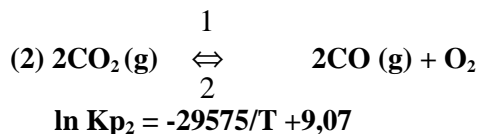
Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température

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.



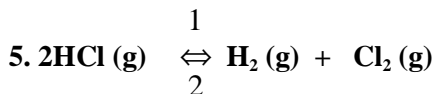
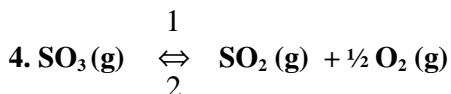
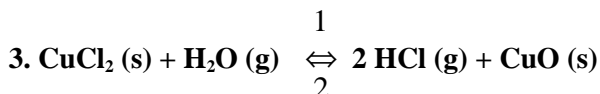
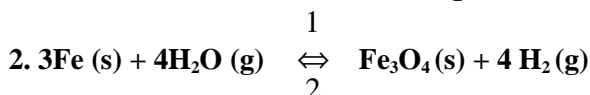


- a) Calculer pour chacun de ces équilibres, la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens 1 en supposant ΔH° constant dans le domaine de température compris entre T_1 et T_2 .
- b) Peut-on préciser sans faire aucun calcul, si les réactions considérées dans le sens 1 sont exothermique ou endothermique ?

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.

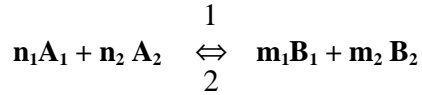


Exercices corrigés des équilibres chimiques

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

$$\Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{RT}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{RT}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{RT}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{RT}\right)^{n_2}}$$

$$K_c = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}} \cdot \frac{(RT)^{n_1+n_2}}{(RT)^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_c = (K_p) RT^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = (m_1 + m_2) - (n_1 + n_2)$$

Δv = la différence de nombres de moles des composés gazeux entre l'état final et l'état initial

$$P_i V = n_i RT$$

$$\chi_i = n_i / \sum_i n_i = P_i / P_t$$

$$P_t V = (\sum_i n_i) RT \text{ avec } P_t = \text{pression totale}$$

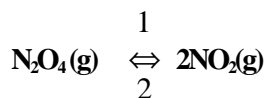
$$\Rightarrow K_\chi = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{P_t}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{P_t}\right)^{m_2}}{\left(\frac{P_{A_1}}{P_t}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{P_t}\right)^{n_2}}$$

$$K_\chi = \frac{(P_{B_1})^{m_1} (P_{B_2})^{m_2}}{(P_{A_1})^{n_1} (P_{A_2})^{n_2}} \cdot \frac{P_t^{n_1+n_2}}{P_t^{m_1+m_2}}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p (P_t)^{-\Delta v}$$

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

$$\sum n_i = n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT}$$

$$\text{d'où } (1 + \alpha) = \frac{PV}{RTn_0}$$

$$\alpha = \frac{PV}{RTn_0} - 1$$

avec $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $n_0 = 1,15/92 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ moles,

$T = 298\text{K}$, $V = 1\text{ litre}$ 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 :

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 2 n_0 \alpha$$

$$n(\text{NO}_2, \text{g}) = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$2. K\chi = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot n_t}$$

$$K\chi = 0,42$$

$$Kp = K\chi (P_t)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = 1 \text{ et } P_t = 0,4 \text{ atm.}$$

$$\rightarrow K_p = 0,168 \text{ atm.}$$

$$\text{Avec l'expression : } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t,$$

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 :

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum n_i \Delta g^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum n_j \Delta g^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

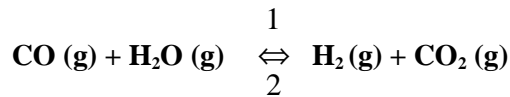
$$\Delta G^\circ_{298} = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2, g) - \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4, g)$$

$$\Rightarrow \Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4, g) = 2\Delta g^\circ_{f,298}(NO_2, g) - \Delta G^\circ_{298}$$

$$\Delta g^\circ_{f,298}(N_2O_4, g) = (2.52,3) - 4,417 = 100,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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 $\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln K_p = 0$

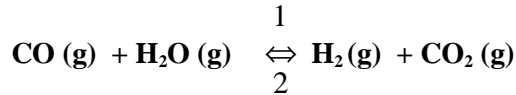
$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p =$$

$$\Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T = -41100 - 1173 \cdot (-42,4) = 8635,2 \text{ J}$$

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ_T / RT = -8635,2 / 8,31 (273 + 900) = -0,8859$$

$$K_p = 0,412 \text{ à la température de } 1173 \text{ K}$$

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	$20 - x$	$0 - x$	$25 + x$	$15 + x$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{(25 + x)(15 + x)}{(20 - x)(-x)} = 0,412$$

$$\Rightarrow 0,6 x^2 + 32 x + 375 = 0$$

$$\Rightarrow x = -8,7 \text{ mole}$$

$$n(\text{CO}) = 28,7 \text{ moles ; } n(\text{H}_2) = 16,3 \text{ moles ;}$$

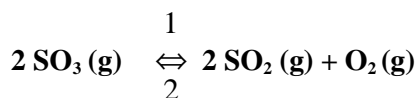
$$n(\text{CO}_2) = 6,3 \text{ moles ; } n(\text{H}_2\text{O}) = 8,7 \text{ moles}$$

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 $p = 1$.

φ = 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 .

$$2. \quad K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

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 :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

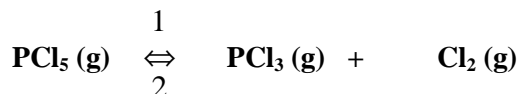
$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \ln \left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = 72,17 \text{ kcal}$$

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.

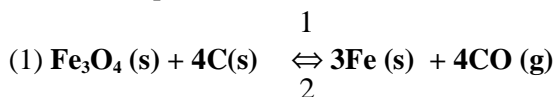
B. Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression

Exercice III. B. 1.

Lois qualitatives des équilibres

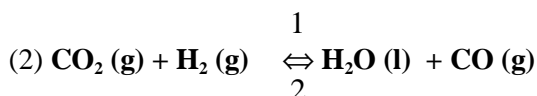
- Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction est endothermique.
- Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution des nombres de moles gazeuses.

Pour chacun des équilibres suivants, l'évolution est indiquée ci-après.



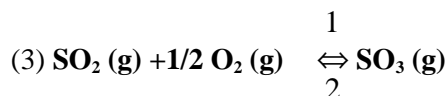
Si la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1, car $\Delta H_1^\circ > 0$

Si la pression augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.



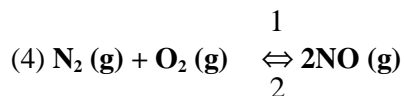
Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2, car $\Delta H_2^\circ < 0$

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 $\Delta H_3^\circ < 0$

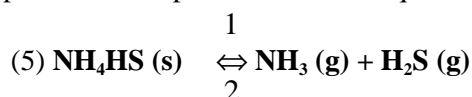
Si la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1.



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

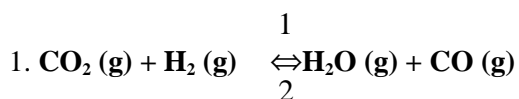
a) Puisque on opère ici à volume constant :

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.

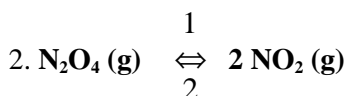
Exercice III. B. 4.

Application de la loi d'action des masses

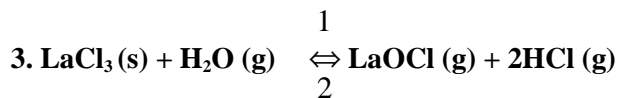
K_p est la constante d'équilibre en fonction de la pression



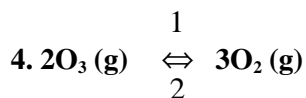
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}$$



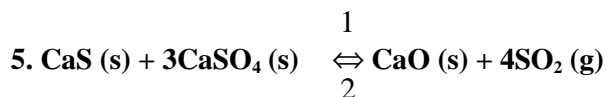
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 P_{\text{LaOCl}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

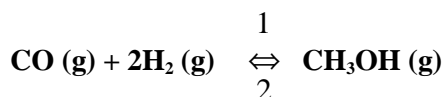


$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2}$$



$$K_p = P_{\text{SO}_2}^4$$

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 : $\chi_i = n_i / \sum n_i$

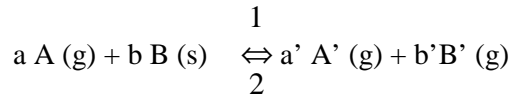
La pression partielle : $P_i = \chi_i P_t$

$$K_p = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} P_t}{\chi_{\text{CO}} P_t \chi_{\text{H}_2}^2 P_t^2} = \frac{K_\chi}{P_t^2}$$

$$\Rightarrow K_\chi = K_p \cdot P_t^2$$

2. K_χ est fonction de la température et de la pression totale.

3. Considérons un équilibre quelconque :



$$K_p = \frac{P_{A'}^{a'} P_{B'}^{b'}}{P_A^a}$$

$$K_p = \frac{\chi_{A'}^{a'} \chi_{B'}^{b'}}{\chi_A^a} P^{(a'+b'-a)}$$

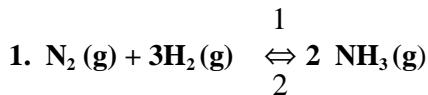
$$K_\chi = K_p \cdot P^{-\Delta n}$$

$$\text{avec } \Delta n (\text{gaz}) = a' + b' - a$$

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 : $n_t = 1 + 3 - 2x = 4 - 2x = 2(2 - x)$

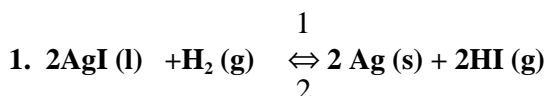
$$P_{N_2} = \frac{(1 - x) P_t}{2(2 - x)}$$

$$P_{H_2} = \frac{3(1 - x) P_t}{2(2 - x)}$$

$$P_{NH_3} = \frac{xP_t}{2-x}$$

$$\Rightarrow Kp = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4 P_t^2}$$

Exercice III. B. 7



$$Kp = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}} \quad (Kp \text{ a la dimension d'une pression})$$

1 atm = 760 mm de Hg ;

$$Kp = 0,168/760 = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$$

2. On démontre que $Kc = Kp (RT)^{-\Delta n}$ $\Delta n_g = 2-1 = 1$

Si on exprime Kp en mm de Hg, on prend : $R = 62,36 \text{ L. mm de Hg.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$Kc = 0,168 (62,36 \cdot 1115)^{-1}$$

$$Kc = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. La nouvelle écriture de l'équilibre nous conduit à :

$$K_p' = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}}$$

$$\Rightarrow Kp' = (Kp)^{-1/2} = (2,22 \cdot 10^{-4})^{-1/2} = 67,1 \text{ atm}^{-1/2}$$

$$\text{et } Kc' = (2,4 \cdot 10^{-6})^{-1/2} = 645 (\text{mol.L}^{-1})^{-1/2}$$

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 :

	PCl_5 (g)	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} \text{PCl}_3$ (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.

$$\text{On a donc : } 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \rightarrow \alpha = 0,69$$

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 .

$$n = a + 1 + \alpha = 1 + 1 + \alpha = 2 + \alpha$$

$$\text{d'où } K_p = 1,85 = \frac{2\alpha^2}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)}$$

$$\Rightarrow 3,85 \alpha + 1,85 \alpha - 3,70 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,77$$

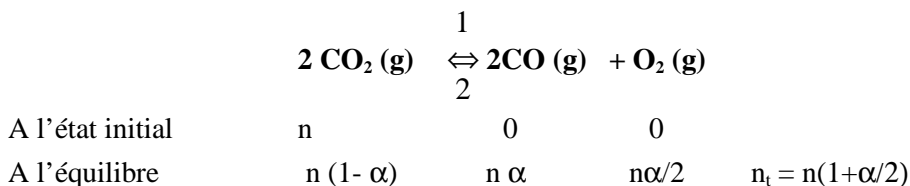
Conclusion : Si on ajoute au mélange gazeux à l'équilibre, un diluant inerte sans modifier le volume de la phase gazeuse, l'équilibre ne change pas.

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



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

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$+ \text{I}_2 (\text{g})$	$\xrightleftharpoons[2]{1}$	$2\text{HI} (\text{g})$	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	$\frac{(0,05 + 0,1\alpha)4,1}{0,25}$	$\frac{(0,1\alpha)4,1}{0,25}$		$\frac{0,2(1-\alpha)4,1}{0,25}$	

$$K_p = 37,2 = \frac{0,04(1-\alpha)^2}{0,1\alpha(0,05 + 0,1\alpha)}$$

$$\Rightarrow 0,332\alpha^2 + 0,266\alpha - 0,04 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,13$$

$$3. P_{\text{H}_2} = 4,1 \cdot (0,050 + 0,013) / 0,25 = 1,0332 \text{ atm.}$$

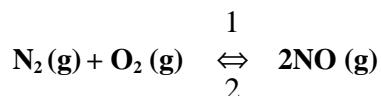
$$P_{\text{I}_2} = 4,1 \cdot 0,013 / 0,25 = 0,2132 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{HI}} = 4,1 - (1,0332 + 0,2132) = 2,8536 \text{ atm.}$$

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 :

$$\Delta H' = - \Delta H / 2$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H dT}{RT^2} \Rightarrow \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 3,61.10^{-4} - \ln 6,84.10^{-9} = \frac{\Delta H}{2} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} \right)$$

$$\Delta H = 43500 \text{ cal} = 43,5 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^* = -\Delta H/2$$

$$\Delta H^* = -43,5/2 = -21,75 \text{ kcal.}$$

$$2. \text{ On sait que } \ln Kp_2 - \ln Kp_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(formule intégrée de Van't Hoff) (voir exercice précédent)

$$\text{On a : } \ln(Kp)_T = 4790/T - 11,63$$

$$\text{La fonction } \ln(Kp)_T \text{ est de la forme } \ln(Kp)_T = \frac{a}{T} + b$$

$$\text{D'où : } \ln Kp_2 - \ln Kp_1 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -a \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow -a = \Delta H / R$$

$$\Rightarrow \Delta H = -a R$$

ΔH a le signe inverse de a

$$\text{a. Réaction 1 : } a = 4790 \Rightarrow \Delta H_1 = -9580 \text{ cal}$$

$$\Delta H_1 < 0 \Rightarrow \text{réaction exothermique}$$

$$\text{Réaction 2 : } a = -29575 \Rightarrow \Delta H_2 = 29575.2 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 > 0 \Rightarrow \text{réaction endothermique}$$

$$\text{c. On a dans chaque cas } \ln(Kp)_T = a/T + b$$

$$\ln Kp_2 - \ln Kp_1 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{ou } \Delta H = -a. R$$

Par conséquent, ΔH aura le signe inverse de a

1. Réaction exothermique dans le sens 1

2. Réaction endothermique dans le sens 1

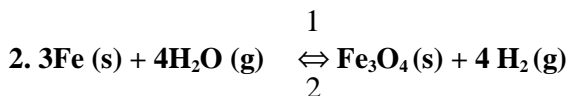
Exercice III. B. 12.

Application de la règle de phase

Voir exercice IIIA.



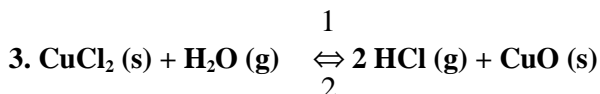
$V = N - r - s + p - \phi = 3 - 2 - 0 + 2 - 3 = 0$ indique que le système est invariant



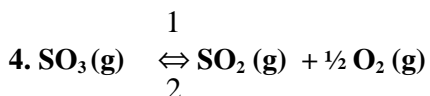
$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1$ ici $p = 1$

car $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ la pression n'a aucune influence sur l'équilibre

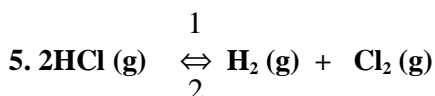
Le système est considéré ternaire ($C = 3$) et monovariant ($V = 1$)



$V = N - r - s + p - \phi = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2$ 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 $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$

TABEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kjg1919.fr/periodique/fr/>

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477</
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--------