

## DEVOIR DE MAISON N°2

### Exercice 1

On considère un système constitué de  $n$  mol d'un gaz parfait à  $T$  et  $P$ .

1. Exprimer  $dG$ .

2. Montrer que  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = V_m$ .

3. Exprimer  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n}$  en fonction de  $P$  et  $T$  dans le cas d'un gaz parfait.

4. Intégrer entre un état quelconque et l'état standard pour établir l'expression de  $\mu(T,P)$ .

### Exercice 2

On considère l'équilibre de Boudouard :  $C_{(gr)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$ .

La température et la pression totale sont maintenues constantes et égales respectivement à 1100 K et 1 bar. L'enthalpie libre standard de la réaction est alors de  $\Delta_r G^\circ = -4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

On prépare un mélange contenant 0,8 mol de monoxyde de carbone, 0,2 mol de dioxyde de carbone et 0,4 mol de carbone graphite.

1. Utilisation de l'affinité chimique

1.1. Calculer l'affinité standard de la réaction à 1100 K.

1.2. Calculer l'affinité du système.

1.3. Le système évolue-t-il ? Du graphite va-t-il se former ?

2. Utilisation du quotient réactionnel

2.1. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$ .

2.2. Calculer le quotient réactionnel  $Q$ .

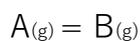
2.3. Le système évolue-t-il ? Du graphite va-t-il se former ?

Donnée :

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

### Exercice 3 :

On étudie à 25°C, sous 5 bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane A (gaz) et la butane B (gaz).



Données :

$$\mu^\circ_A = -17,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu^\circ_B = -15,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On part de 1 mol d'isobutane pur.

1. Calculer  $\Delta_r G^\circ(298)$ .
2. Exprimer l'enthalpie libre  $G_{\text{sys}}$  du système chimique étudié, pour un avancement  $\xi$  a l'instant t.
3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  et l'affinité chimique  $A$  au même instant t.
4. Tracer le graphe  $G_{\text{sys}}$  en fonction de  $\xi$  (pour cela compléter le tableau de variation suivant).

$\xi$	0		X		1
$dG/d\xi$	X	X	X	X	X
$G$	X	X	X	X	X

5.

Tracer le graphe  $A$  en fonction de  $\xi$ .

6. En déduire la valeur de  $\xi_e$  et la constante d'équilibre  $K^\circ$  à 25°C.

#### Exercice 4

Les quatre équilibres suivants peuvent avoir lieu simultanément :

- (1)  $C_{(gr)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{(g)}$
- (2)  $CO_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
- (3)  $C_{(gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
- (4)  $C_{(gr)} + CO_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$

1. Exprimer (3) puis (4) en fonction de (1) et (2).
2. En déduire  $\Delta_r G^\circ_3$  puis  $\Delta_r G^\circ_4$  en fonction de  $\Delta_r G^\circ_1$  et  $\Delta_r G^\circ_2$ .
3. En déduire  $K^\circ_3$  et  $K^\circ_4$  en fonction de  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$ .

#### Exercice 5

On étudie la réaction :  $2 NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2 NO_{2(g)}$

Afin de déterminer expérimentalement la constante d'équilibre de cette réaction, on place dans une enceinte initialement vide, a température maintenue constante de 700 K, sous la pression constante de

1 bar, du monoxyde d'azote et du dioxygène dans les proportions stœchiométriques. Lorsque l'équilibre est atteint, la composition molaire du mélange gazeux est la suivante : NO : 20 % ; O<sub>2</sub> : 10 % ; NO<sub>2</sub> : 70 %.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre a 700 K.

### Exercice 6

On considère l'équilibre suivant :  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$ .

1. Calculer la constante d'équilibre a 298 K, notée  $K^\circ(298)$ .

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2. Déterminer  $K^\circ(1100)$  de deux manières différentes (par calcul de l'enthalpie libre standard de réaction a 1100 K ou par la loi de Van t'Hoff).

3. Calculer la température d'inversion  $T_i$  pour laquelle  $K^\circ(T_i) = 1$ .

Données à 298 K :

	SO <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 297		- 396
$S^\circ_m$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	248	205	257

### Exercice 7

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : 1 mol de H<sub>2(g)</sub> et 1 mol de Cl<sub>2(g)</sub> sous  $T_0 = 298$  K et  $P_0 = 1$  bar.

Il se produit la réaction :  $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = 2 \text{HCl}_{(g)}$

On donne :

$$\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

1. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  a 298 K. Que peut-on en déduire pour l'état d'équilibre.

2. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système. Commenter son signe.

3. Exprimer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système en fonction de  $\Delta_r G^\circ$ , R et  $T_0$ . Calculer  $\Delta G$ .

4. Exprimer  $S_c$  en fonction de  $\Delta G$  et  $T_0$ . Calculer  $S_c$ .

5. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système.

6. Commenter les signes de  $S_c$  et de  $\Delta S$