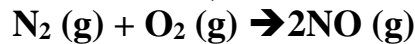


Correction de la série 2

Corrigé des exercices 1, 2 et 3

Exercice 1

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



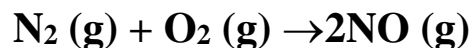
Sachant que :

$$s^\circ_{298} (\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; s^\circ_{298} (\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

$$s^\circ_{298} (\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; \Delta H^\circ_{f,298} (\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Solution

L'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_r, 298$ de la réaction :



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

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2 \times \Delta H^\circ_{f,298} (\text{NOg}) - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{O}_2\text{g}) - \Delta H^\circ_{f,298} (\text{N}_2\text{g})$$

Par convention, quelle que soit la température, l'enthalpie de formation d'un corps pur dans état standard est prise égale à 0J.

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2 \times (21,6) - 0 - 0 = 43,2 \text{ kcal}$$

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

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 2 \times (50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ cal..K}^{-1}$$

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

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

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

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

Exercice 2

Le carbonate de calcium CaCO_3 (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)
$\Delta H_f^\circ, 298(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1210,11	-393,14	-634,11
$S^\circ 298(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	92,80	213,60	39,71

Solution

Pour savoir si la réaction est spontanée dans les conditions standards, on calcule l'enthalpie libre de réaction :

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

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

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -393,14 - 634,11 - (-1210,11)$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 182,86 \text{ kJ}$$

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

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 213,60 + 39,71 - 92,80$$

$$\Delta S^\circ_{r,298} = 161,51 \text{ JK}^{-1}$$

D'où:

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

L'enthalpie libre de réaction est positive, la réaction spontanée (décomposition de CaCO_3) à 25°C et sous une atmosphère est impossible.

b) La réaction de décomposition de CaCO_3 devient possible si ΔG°_r est inférieure ou égale à zéro. Pour faire le calcul, on suppose que les variations d'enthalpie et d'entropie sont indépendantes de la température.

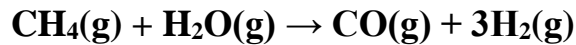
$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = 0$$
$$\text{D'où } T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}}$$

Après calcul , $T=1139,2\text{K}=866,2^\circ\text{C}$

Donc à pression constante d'une atmosphère, le réaction de décomposition de CaCO_3 devient possible à partir de $866,2^\circ\text{C}$.

Exercice 3

On considère la réaction:



1-Calculer les variations d'enthalpie libre standard à 25°C et à 727°C. Conclure.

2-Déterminer la température à partir de laquelle la réaction évolue spontanément pour obtenir le monoxyde de carbone. (On supposera $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constantes dans le domaine de température considéré).

Données :

Enthalpies molaires standards de formation à 298K (kJ/mol) :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,8; \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8; \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = -110,5.$$

Entropies absolues standard à 298K (J/K.mol):

$$S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 186,2; S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 188,7; S^\circ(\text{CO}(\text{g})) = 197,6. S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 130,6.$$

Capacités calorifiques molaires à pression constante (J/K.mol) :

$$C_P(\text{CH}_4(\text{g})) = 35,8; C_P(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,1; C_P(\text{CO}(\text{g})) = 28,8. C_P(\text{H}_2(\text{g})) = 28,8.$$

Solution

$$1-\Delta_r H^\circ_{298} = 206,1\text{kJ} \text{ (à partir des } \Delta_f H^\circ_{298}\text{)}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 214,5\text{JK}^{-1} \text{ (à partir des } S^\circ_{298}\text{)}$$

$\Delta_r G^\circ_{298} = 142,18\text{kJ}$. ($\Delta_r G^\circ_{298} > 0$ réaction non spontanée dans les conditions standard et à $T=298\text{K}$.)

-

La loi de Kirchoff permet le calcul de l'enthalpie de $\Delta H_R(T)$ à n'importe quelle température T_f connaissant $\Delta H_R(T_0)$ de la même réaction.

$$\text{Enthalpie standard de réaction : } \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_P^\circ dT$$

Appliquons la loi de Kirchoff entre les températures 298K et 1000K:

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int (3C_p(H_2) + C_p(CO) - C_p(CH_4) - C_p(H_2O)) dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{1000} = \Delta_r H^\circ_{298} + (3C_p(H_2) + C_p(CO) - C_p(CH_4) - C_p(H_2O)) (1000 - 298) = 238,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000} = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} (3C_p(H_2) + C_p(CO) - C_p(CH_4) - C_p(H_2O)) dT/T$$

$$\Delta_r S^\circ_{1000} = \Delta_r S^\circ_{298} + (3C_p(H_2) + C_p(CO) - C_p(CH_4) - C_p(H_2O)) \ln(1000/298) = 270,56 \text{ JK}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{1000} &= \Delta_r H^\circ_{1000} - 1000 \times \Delta_r S^\circ_{1000} = 238,6 - 1000 \times 270,56 \cdot 10^{-3} \\ &= -31,96 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ_{1000} = -31,96 \text{ kJ}$ ($\Delta_r G^\circ_{1000} < 0$ réaction spontanée dans les conditions standard et à $T=1000\text{K}$)

2- $\Delta_r G^\circ_T = 238,6 - 270,56 \cdot 10^{-3} \times T$ (On suppose que $\Delta_r H^\circ_T \approx \Delta_r H^\circ_{1000}$ et $\Delta_r S^\circ_T \approx \Delta_r S^\circ_{1000}$)

Pour que la réaction soit spontanée, il faut avoir $\Delta_r G_T < 0$, (dans les conditions standards $\Delta_r G_T = \Delta_r G^\circ_T$) soit : $\Delta_r G^\circ_T < 0 \rightarrow T > (238,6/270,56 \cdot 10^{-3})$ soit : $T > 881,9\text{K}$