

Exercice 1 :

Calculer, à l'aide de l'équation $E = mc^2$, la masse perdue lors de l'hydrogénation d'une tonne d'éthyne (C_2H_2). Considérer que la variation d'énergie est égale à l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H^\circ = -175 \text{ kJ mol}^{-1}$

Une tonne (10^6 g) d'éthyne représente :

$$n_{C_2H_2} [\text{mol}] = \frac{m}{M} = \frac{10^6 \text{ g}}{26,04 \text{ g mol}^{-1}}$$

et correspond à une énergie de :

$$E = n \cdot \Delta_r H^\circ = \frac{10^6 \text{ g}}{26,04 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 1,75 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 6,72 \cdot 10^9 \text{ J}$$

En appliquant la relation d'Einstein, on détermine la masse correspondante à cette énergie, elle-même correspondant à l'hydrogénation d'une *tonne* d'éthyne :

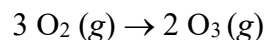
$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{6,72 \cdot 10^9 \text{ J}}{(3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})^2} = 75 \mu\text{g}$$

Remarque :

On comprend pourquoi les variations de masse dues à la transformation masse-énergie (ou l'inverse) sont négligées en chimie.

Exercice 2

La réaction de formation de l'ozone O_3 à partir de l'oxygène O_2 est-elle spontanée aux conditions standard à 25°C . Donnée: $\Delta_r H^\circ = +95 \text{ kJ/mol } O_2$.



Une réaction est spontanée si $\Delta_r G^\circ < 0$. Pour la réaction considérée, $\Delta_r H^\circ > 0$ (donnée) et $\Delta_r S^\circ < 0$ (le nombre de molécules de gaz diminue pendant la réaction)

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ > 0 \text{ à toute température}$$

La réaction n'est pas spontanée aux conditions standard

Exercice 3

Soit la réaction dans un récipient fermé:



- a) La décomposition de CuO est-elle exothermique ou endothermique aux conditions standard à 25 °C ? Justifiez votre réponse.
b) La décomposition de CuO est-elle spontanée aux conditions standard à 25 °C ? Si non, peut-elle le devenir à une autre température.

Données (à 25°C)	CuO(s)	Cu ₂ O(s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	- 157,3	- 168,6	0
$S^\circ [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	42,6	93,1	205,1

- a) On calcule d'abord $\Delta_r H^\circ$,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CuO})$$

$$\Delta_r H^\circ = [2(-168,6)] - [4(-157,3)] = 292 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ (292 \text{ kJ mol}^{-1}) > 0 \Rightarrow \text{la réaction est endothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot (+93,1) + (205,1) - 4 \cdot (+42,6) = 220,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 2,92 \cdot 10^5 - 298 \cdot 220,9 = \mathbf{226,2 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Puisque $\Delta_r G^\circ > 0$, la réaction n'est pas spontanée aux conditions standard à 25 °C.

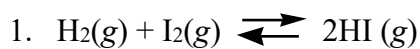
Pour trouver la température à laquelle $\Delta_r G^\circ < 0$, il faut trouver la température à laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$.

$$T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{2,92 \cdot 10^5}{220,9} = 1322 \text{ K} \quad \text{ou } 1049^\circ\text{C}$$

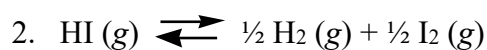
A une température supérieure à 1322 K ou 1049 °C, cette réaction est spontanée (aux conditions standard.)

Exercice 4.

Ecrire la constante d'équilibre thermodynamique (sans unités) des réactions chimiques suivantes :



$$K = \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{I}_2}}$$



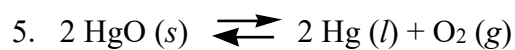
$$K = \frac{\sqrt{a_{\text{H}_2}} \times \sqrt{a_{\text{I}_2}}}{a_{\text{HI}}}$$



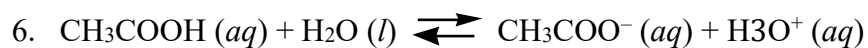
$$K = \frac{a_{\text{NO}} \times a_{\text{SO}_3}}{a_{\text{NO}_2} \times a_{\text{SO}_2}}$$



$$K = a_{\text{CO}_2}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}$$



$$K = a_{\text{O}_2}$$



$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Exercice 5

Soit la réaction hétérogène à l'équilibre



A 800°C, la pression de CO₂ dans un réacteur fermé est de 0,22 bar.

- Calculer la constante d'équilibre K à cette température. (La pression de référence P⁰ = 1 bar).
- Dans quel sens évolue la réaction si, une fois l'équilibre établi, on diminue le volume du réacteur à l'aide d'un piston, en maintenant la température constante.

Solution

a) La relation générale de la constante K est la suivante :

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

Comme CaO et CaCO₃ sont des solides, leur activité est égale à 1.

L'activité de CO₂ gazeux se définit comme sa pression partielle divisée une pression de référence

$$P^0 = 1 \text{ bar}$$

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} = \frac{0.22 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 0.22$$

L'expression de K se simplifie ainsi:

$$K = a_{\text{CO}_2} = 0.22$$

b) Si on diminue le volume sans changer la température, on ne change pas la constante d'équilibre qui reste égale à la pression de CO₂ (0.22 bar dans notre exemple). Comme le volume diminue, il faut aussi que le nombre de mol de CO₂ diminue pour maintenir la pression constante ($p = nRT/V$). La réaction doit ainsi évoluer des produits vers les réactifs jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre.