**Exercice 1**

L’enthalpie standard de combustion d’une mole du benzène est ∆H°R,289 (C6H6,l) = -5157 kJ.mol-1.

1. Ecrire la réaction de combustion de benzène.
2. Calculer l’enthalpie standard de formation de benzène.
3. Calculer ∆H°R,T accompagnant la meme réaction à 300°C. En déduire l’énergie interne de la réaction.
4. On suppose que la réaction de combustion du benzène à 298K donne ∆H-∆U = -3,762 kJ. Le benzène et l’eau sont pris à l’état gazeux ou liquide ?

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H2O,l | CO2,g | C6H6,l | O2,g |
| ∆H°f,289 kJ.mol-1 | -285,83 | -393,51 | ? | - |
| Cp kJ.mol-1 .K-1 | 75,29 | 37,11 | 136,10 | 29,36 |

**Exercice 2**

1- Calculer l’enthalpie, l’entropie, l’enthalpie libre et la constanted’équilibre à 125°C pour la réaction d’oxydation du monoxyde de carbone. Sachant que la variation de l’enthalpie à 25°c est **-67640 cal et ∆SR,298K = 40 cal/mol.K. CO +½O2 →CO2**

2- Est-ce que cette réaction et endothermique ou bien exothermique ?

On donne :

**Cp(CO)= 6,97 cal/mole.K Cp(O2)= 7,05 cal/mole.K**

**Cp(CO2)= 8,96 cal/mole.K**

**Exercice 3**

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

**2Al (s) +Fe2O3 (s) →2 Fe(s) +Al2O3 (s)**

Sachant que : ΔH°f,298 (Fe**2**O**3**,s) = -196,5 kcal.mol-1

ΔH°f,298 (Al2O3,s) = -399,1 kcal.mol-1

**Exercice 4**  On considère la réaction suivante :

BaO (s) + H2O (g) → BaO2 (s) + H2 (g) ΔH0=-10,3kcal, KP=9,2 à 700K

1. Donner l' expression de KP.
2. Calculer KP et Kc à 530K.
3. Calculer G°530K de cet l’équilibre.
4. Calculer S°, en admettant que ΔH0 est constante entre 530K et 700K.

**Exercice 5 :**

Le méthanol est fabriqué par la réaction : CO(g) + 2H2(g) → CH3OH(g)

Une expérience à 309 °C et à pression constante P=172,2 bar a permis d'atteindre l'équilibre la composition molaire suivante exprimée en fractions molaires : XH2= 0,629 ; XCO = 0,136 ; XCH3OH : 0,235.

1. Exprimer la constante d'équilibre puis en déduire sa valeur à 309 °C.
2. DéterminerΔG°298K de la réaction à 298 K.( sous 1 bar). Justifier le signe deΔSr°.
3. En déduire la constante d'équilibre à 298 K.
4. Dans quel sens se déplace l’équilibre : a- lorsque la température augmente

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| composé | CO | H2 | CH3OH |
| **Hf°** ( kJ/mol) | -110,5 | 0 | -201,2 |
| **Sf°**( J mol-1 K-1) | 197,9 | 130,7 | 238,0 |

 b- lorsque la pression diminue

***Corrigé***

**Exercice 1**

**1-** La réaction de combustion du benzène : C6H6(g) + 15/2O2(g) → 6CO2(g) + 3H2O(l)

**2-** On applique la loi de Hess pour calculer ∆H°R,289

∆H°f,298 C6H6(g) = -1938,45 kJmol-1.

**3-** On applique la loi de Kirchoff : T = 300+273 = 573K

∆H°R,573K = -5131,63 kJmol-1.

∆U°R,573K = ∆H°R,573K -∆nRT

∆n = 6-7,5 = -1.5 mole

∆U°R,573K = -5124,19 kJmol-1.

**4-** ∆U°R,573K = ∆H°R,573K -∆nRT

∆ n = (∆U°R,573K -∆H°R,573K )/RT = -1,55 mole.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ∆ n | C6H6 | H2O |
| -2,5 | gaz | liquide |
| 0,5 | gaz | gaz |
| ***-1,5*** | ***liquide*** | ***liquide*** |
| 1,5 | liquide | gaz |

Le benzène et l’eau sont pris à l’état liquide.

**Exercice 2 :**

∆Cp = -5,06 cal/mol.K

∆HR,398K = -68146 cal.

∆SR,398K = 38,67 cal/mol.K.

∆GR,398K = 83536,66 cal.

Kp =

**Exercice 4 :**

BaO s + H2O g → BaO2 s + H2 g

**D’après la loi de Vant’Hoff :**

Supposant queΔH0 est constante dans l’intervalle de température (T1-T2)

 à l’équilibre ΔGT=0

**On a :**

**Exercice 5 :**

1. **Détermination de la constante d’équilibre KP à309°C :**

CO(g) + 2H2(g) → CH3OH(g)

À 309°C la composition du mélange réactionnel, exprimée en fraction molaire, est:

1. **Détermination de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K :**

**Justification du signe de** Δ**S°.**

L'entropie est une mesure du désordre : dans ce cas il y a une diminution flagrante du désordre, on passe de 4 moles de molécules gazeuses à une seule.

L'entropie des produits (état finale) est inférieure à l'entropie des réactifs (état initiale).

1. **En déduire la constante d'équilibre à 298 K.**

**4- Influence de la température  et de la pression sur l’équilibre:**

**Principe de Le Chatelier :**

* Lorsque la température augmente, l’équilibre se déplace dans le sens endothermique.
* Lorsque la pression diminue, l’équilibre se déplace vers l’augmentation du nombre de moles des constituants en phase gazeuse.

**Influence de la température :**

H°R,298K  est négative : la réaction est exothermique ; une augmentation de température favorise la réaction dans le sens inverse ( droite vers la gauche).

Dans le cas de cet exercice, lorsque on augmente la température, par exemple de 298K à 582K, ΔG change de signe et par conséquent la réaction change de sens.

A 298K ΔG<0 donc la réaction est spontanée dans le sens directe (réaction exothermique).

A 582K ΔG>0 donc la réaction est spontanée dans le sens inverse (réaction endothermique)

Le principe de Lechateleir est vérifié.

**Influence de la pression :**

La diminution de la pression totale déplace l’équilibre dans le sens directe puisque le nombre de moles passe de 4 moles à une mole de produit.