



Méthodes

CALCULER UNE CONSTANTE D'EQUILIBRE

Expl: Réaction d'équation : $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$

Données:

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-297	0	-396
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	248	205	257

} à 298 K.

① Partir de la définition : $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$.

② Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à la température des données:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -2 \times (-297) + 2 \times (-396)$$

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

} Δ argument: loi de Hess.

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ = -2 \times 248 + 205 + 2 \times 257$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

} Δ argument utilisé: définition de $\Delta_r S^\circ$

③ Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298\text{K})$
 $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{K})$
 dans un domaine de température où aucun constituant ne change d'état.

④ Faire l'application numérique: $K^\circ = \exp\left(-\frac{-198 \cdot 10^3}{8,31 \times 298} + \frac{-187}{8,31}\right)$

$$K^\circ = 8,9 \cdot 10^{24} \quad \text{à } 298\text{K}$$

- Δ
- ⊗ $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$ car $\text{O}_2(\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément O.
 - ⊗ Ne pas oublier de convertir les $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

DONNER UNE INTERPRÉTATION PHYSIQUE AUX VALEURS CALCULÉES.

A partir des valeurs de l'exemple précédent,

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique ($Q < 0$: chaleur perdue par le système chimique) dans le sens direct.

$\Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow$ la réaction dans le sens direct contribue à diminuer le désordre du milieu en diminuant la quantité de matière de gaz, état le plus désordonné.

$K^\circ > 1 \Rightarrow$ le sens direct de réaction est favorable à cette température.

CALCULER UNE TEMPÉRATURE D'INVERSION ET L'INTERPRÉTER.

T_{inv}° : température d'inversion $\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(T_{inv}) = 0 \Leftrightarrow K^\circ(T_{inv}) = 1$.

Avec l'exemple précédent, $\Delta_r G^\circ(T) = -198.10^3 + 187T$ (en J.mol⁻¹)

$$T_{inv} \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(T_{inv}) = 0 \Leftrightarrow T_{inv} = \frac{198.10^3}{187} = 1,06.10^3 \text{ K.}$$

Si $T < T_{inv}$, ici, $\Delta_r G^\circ(T) < 0 \Leftrightarrow K^\circ(T) > 1 \Rightarrow$ sens direct favorable.

Si $T > T_{inv}$, ici, $\Delta_r G^\circ(T) > 0 \Leftrightarrow K^\circ(T) < 1 \Rightarrow$ sens inverse favorable.

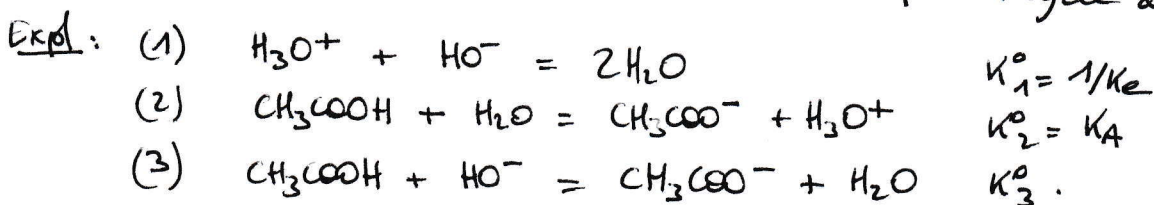
\Rightarrow A $1,06.10^3$ K, le sens favorable est modifié.
La réaction directe devient défavorable au-delà de T_{inv} .

CALCULER UNE GRANDEUR DE RÉACTION AU MOYEN D'UNE COMBI. LINÉAIRE.

Outil théorique = loi de Hess.

Recherche de la combinaison linéaire

\rightarrow soit à partir des eq^o de réaction.
 \rightarrow soit par un cycle de transformations.



$$(3) = (2) + 1 \Rightarrow \Delta_r X_3^\circ = \Delta_r X_2^\circ + \Delta_r X_1^\circ.$$

$$|\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_1^\circ|$$

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_1^\circ \Rightarrow -RT \ln K_3^\circ = -RT \ln K_2^\circ - RT \ln K_1^\circ.$$

$$\Rightarrow \ln K_3^\circ = \ln K_2^\circ + \ln K_1^\circ = \ln(K_1^\circ K_2^\circ)$$

$$\Rightarrow \boxed{K_3^\circ = K_A / K_e}$$

CALCULER LA TEMPERATURE FINALE D'UN SYSTEME EN REACTION EVOLUANT DE MANIERE ISOBARE ET ADIABATIQUE.

- Arguments théoriques:
- Evolution isobare : $\Delta H = Q$
 - Evolution adiabatique : $Q = 0$
- $\Delta H = 0.$
- H est une fonction d'état \Rightarrow le calcul de ΔH peut se faire selon un chemin fictif.

Principe de calcul: ① Calculer le transfert thermique dû uniquement à la réaction (T et P constants).

$$\Delta H_{(1)} = \Delta_r H^\circ \times (\xi_f - \xi_i)$$

\hookrightarrow variation de l'avancement entre l'état initial et l'état final.

② Considérer que ce transfert thermique sert à réchauffer (si $Q > 0$) ou refroidir ($Q < 0$) les espèces présentes dans le milieu à l'état final.

$$\Delta H_{(2)} = \sum_i \Delta H_{\text{combats}} = \sum_i n_i c_{pm} (T_f - T_i)$$

③ Résoudre l'équation : $\Delta H = \Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)} = 0.$

Exp: voir cours.

CALCULER K° à UNE TEMPERATURE T_2 CONNAISSANT $K^\circ(T_1)$.

outil théorique: Relation de van't Hoff

Cadre de l'utilisation: approximation d'Ellingham (ici, $\Delta_r H^\circ$ supposé cte).

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow \int_{\ln K^\circ(T_1)}^{\ln K^\circ(T_2)} d \ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{si } \Delta_r H^\circ \text{ indépendant de } T.$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right).$$

$$\Rightarrow \boxed{K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)}$$

⚠ Vérifier la cohérence du résultat. Si R° endothermique, on augmente de T augmente K° . Si exothermique, K° diminue quand T augmente. ③