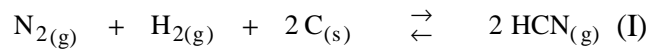


Exercice V
Énoncé

On étudie la réaction stœchiométrique suivante :



A des températures élevées, cette réaction peut être perturbée par la réaction d'atomisation de l'hydrogène selon :



Calculer à l'aide des données suivantes, les variations d'enthalpies libres standard des réactions (I) et (II) à 2000 et 3500 K.

Substance	$\Delta_{f,m}H^\circ$ (298 K) en J / mol	$C^\circ_{p,m}$ en J K ⁻¹ mol ⁻¹
HCN (g)	130500	
H (g)	217940	20,786
H ₂ (g)	0	$27,82 + 2,93 \cdot 10^{-3} T$

Pour la réaction (I), à 298 K :

- $\Delta_r G^\circ = 240,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Pour la réaction (II), à 298 K : $\Delta_r G^\circ = 406,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La variation d'enthalpie standard de la réaction (I) avec la température est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ = 252910 + 6,78 T - 5,86 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{1,15510^5}{T} \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Correction

L'enthalpie libre standard de la réaction (I) peut se déduire de l'application de la relation différentielle de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$\text{car} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{G}{T^2} + \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P}{T} = -\frac{G - T \cdot S}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\text{car} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

Par intégration :

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{T} - \frac{\Delta_r G^\circ(298)}{298} = - \int_{298}^T \frac{252910 + 6,78 \cdot T - 5,86 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{1,155 \cdot 10^5}{T}}{T^2} \cdot dT$$

soit

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{T} - \frac{240200}{298} = + 252910 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - 6,78 \cdot \ln \left(\frac{T}{298} \right) + 5,86 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) + \frac{1,155 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

donc

$$\Delta_r G^\circ = + 252910 - 6,78 \cdot T \cdot \ln(T) + 5,86 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{5,775 \cdot 10^4}{T} - 6,52 \cdot T$$

L'application numérique donne :

$$\Delta_r G^\circ(2000 \text{ K}) = 136,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r G^\circ(3500 \text{ K}) = 108,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour le calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction (II), il est possible d'appliquer la relation :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

et donc il faut calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à toute température

L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir de la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 435,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entropie se déduit de l'enthalpie libre et de l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = - \frac{\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}{298} = 98,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de réaction à toute température se déduit de la loi de Kirchoff :

$$\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = 2 \cdot C_p^\circ(\text{H}(\text{g})) - C_p^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 13,8 - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

D'où par intégration :

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(298) = \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ \cdot dT = \int_{298}^T [2 \cdot C_p^\circ(\text{H}(\text{g})) - C_p^\circ(\text{H}_2(\text{g}))] \cdot dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(298) = \int_{298}^T (13,8 - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(298) = 13,8 \cdot (T - 298) - \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T^2 - 298^2)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = 13,8 \cdot T - 1,459 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 431,9 \cdot 10^3$$

On a de même pour l'entropie standard de réaction :

$$\frac{d \Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$$

D'où par intégration :

$$\Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r S^\circ(298) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \cdot dT = \int_{298}^T \frac{(13,8 - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T)}{T} \cdot dT$$

$$\text{soit } \Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r S^\circ(298) = 13,8 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298)$$

$$\text{d'où } \Delta_r S^\circ(T) = 21,1 + 13,8 \cdot \ln T - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

On en déduit alors :

$$\Delta_r G^\circ(T) = (13,8 \cdot T - 1,459 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 431,9 \cdot 10^3) - T \cdot (21,1 + 13,8 \cdot \ln T - 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot T)$$

$$\text{soit } \Delta_r G^\circ(T) = 431,9 \cdot 10^3 - 7,4 \cdot T - 1,47 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 13,8 \cdot T \cdot \ln T$$

L'application numérique conduit à :

$$\Delta_r G^\circ(2000 \text{ K}) = 214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r G^\circ(3500 \text{ K}) = 31,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$