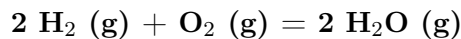


**Licences de Chimie et Physique/Chimie - L1 S2**  
**UE - Chimie Physique et Organique - 11KM21**  
**Partie Chimie Physique**

**Durée conseillée : 1 h 10 min**

Aucun document n'est autorisé; toute réponse doit être justifiée. Les calculatrices ne sont autorisées qu'à des fins de calculs.

Soit la réaction suivante en phase gazeuse parfaite :



- 1) Exprimer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$ , exprimée en  $\text{J mol}^{-1}$ , en fonction de la température  $T$  exprimée en Kelvin.
- 2) On donne l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température,  $\Delta_r G^\circ(T)$ , exprimée en  $\text{J mol}^{-1}$  et  $T$  exprimée en Kelvin

$$\Delta_r G^\circ(T) = -478899 + 19,2 T \ln T + 33 T - 0,016 T^2 \quad (1)$$

Démontrer la relation  $\left( \frac{\partial(\Delta_r G^\circ/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ . En utilisant cette expression, retrouver l'expression de  $\Delta_r H^\circ(T)$  que vous avez établie dans la question 1). Exprimer également  $\ln K_p$  en fonction de la température.

- 3) Calculer à 298 K l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et l'énergie interne de réaction  $\Delta_r U^\circ$ . Calculer ensuite l'entropie absolue standard  $S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$ .

4) On part d'un mélange gazeux constitué initialement de  $n_1$  mol de  $\text{H}_2$ , de  $n_1$  mol de  $\text{O}_2$  à 3000 K sous une pression  $P$ . Calculer l'avancement en fonction de  $n_1$  sachant qu'on souhaite un rapport ( $\text{H}_2\text{O}$  formé/  $\text{H}_2$  initial) de 90%. En déduire les quantités de chaque gaz à l'équilibre en fonction de  $n_1$ . Exprimer alors les pressions partielles de chaque gaz à l'équilibre en fonction de  $P$ . Calculer ensuite la pression  $P$  pour obtenir ce rendement de 90%.

5) Comment est modifié l'équilibre lorsqu'on augmente la température et la pression? Donner les expressions qui vous permettent d'établir votre raisonnement.

**Données :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,6$

Capacités calorifiques standard à pression constante ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$c_p^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 30,2 + 4,0 \times 10^{-3} T$

$c_p^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 28,6 + 1,0 \times 10^{-3} T$

$c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 34,1 + 19,0 \times 10^{-3} T$

Entropies absolues standard molaires à 298 K ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) :

$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 120$     $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 150$ .