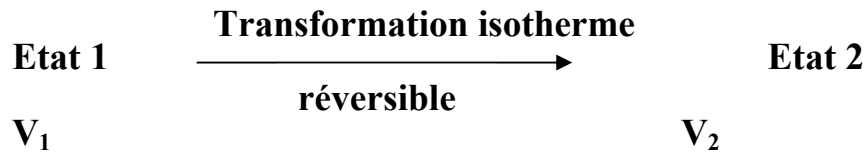


Corrigé d'examen de thermochimie (1h30min)

Filière : SMPC (S1) Session de février : 2/02/2019

Exercice I



$$W_{rév} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{rév} = -2 \times 8,31 \times 300 \ln \left(\frac{5}{1} \right)$$

$$W_{rév} = -8024,6 \text{ J}$$

La transformation est isotherme $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W$

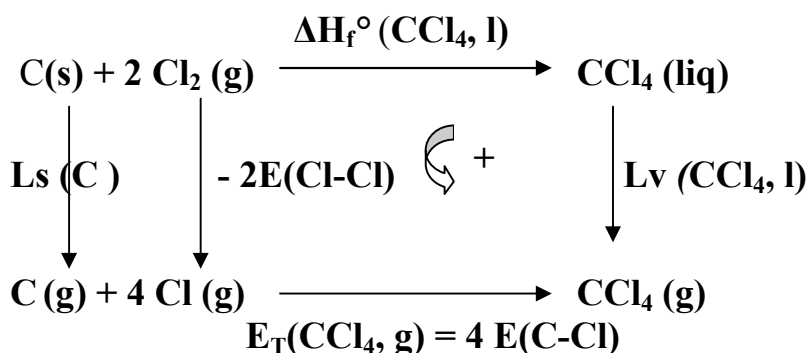
$$\Rightarrow Q_{rév} = 8024,6 \text{ J} = nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$dS = \frac{\partial Q_{rév}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{rév}}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{8024,6}{300} \Rightarrow \Delta S = 26,7 \text{ J K}^{-1}$$

Exercice II



Selon le cycle on a : $\text{Ls(C)} - 2\text{E(Cl-Cl)} + 4 \text{E(C-Cl)} - \text{Lv(CCl}_4, \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{l}) = 0$

$$\Rightarrow \text{E(C-Cl)} = \frac{\text{Lv(CCl}_4, \text{l}) + 2\text{E(Cl-Cl)} + \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, \text{l}) - \text{Ls(C)}}{4}$$

$$\Rightarrow \text{E(C-Cl)} = \frac{33 - (2 \times 243) - 128 - 717}{4}$$

$$\text{E(C-Cl)} = -324,5 \text{ kJ mole}^{-1}$$

Exercice III

Soit la réaction suivante : $\text{C (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO (g)}$

1- Calculer à $T_1 = 298 \text{ K}$ et à $P = 1 \text{ atm}$:

a- L'enthalpie standard de la réaction $\Delta H_r^\circ (T_1)$.

On applique la loi de Hess :

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = 2\Delta_f H^\circ (\text{CO,g}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2,\text{g})$$

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = (-2 \times 110,5) + 393,5$$

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = 172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b- L'entropie standard de la réaction $\Delta S_r^\circ (T_1)$.

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = 2S^\circ (\text{CO,g}) - S^\circ (\text{CO}_2,\text{g}) - S^\circ (\text{C,s})$$

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = (2 \times 198) - 213,8 - 5,7$$

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = 176,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

c- L'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G_r^\circ (T_1)$.

$$\Delta G_r^\circ (T_1) = \Delta H_r^\circ - T_1 \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ (T_1) = 172,5 - (298 \times 0,1765)$$

$$\Delta G_r^\circ (T_1) \approx 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- A $T \geq T_1 = 298^\circ\text{K}$, pas de changement d'état physique

a- L'expression de $\Delta H_r^\circ (T)$ en fonction de la température T .

On applique la loi de Kirchhoff : $\Delta H_r^\circ (T) = \Delta H_r^\circ (T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT$

$$\Delta C_p = 2C_p (\text{CO,g}) - C_p (\text{CO}_2,\text{g}) - C_p (\text{C,s})$$

$$\Delta C_p = (2 \times 29) - 37 - 8,5 = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ (T) = \Delta H_r^\circ (T_1) + \Delta C_p (T - T_1)$$

$$\Delta H_r^\circ (T) = \Delta H_r^\circ (T_1) - \Delta C_p \times T_1 + \Delta C_p \times T$$

$$\Delta H_r^\circ (T) = 172,5 - 0,0125 \times 298 + 0,0125 T$$

$$\Delta H_r^\circ (T) = 168,8 + 0,0125 T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

b- L'expression de $\Delta G_r^\circ (T)$ en fonction de la température T

$$\Delta G_r^\circ (T) = \Delta H_r^\circ (T) - T \Delta S_r^\circ (T)$$

$$\Delta G_r^\circ (T) = 168,8 + 0,0125 T - T[(105,3 + 12,5 \ln T)10^{-3}]$$

$$\Delta G_r^\circ (T) = 168,8 + 0,0125 T - 0,1053 T - 0,0125 T \ln T$$

$$\Delta G_r^\circ (T) = 168,8 - 0,0928 T - 0,0125 T \ln T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

c- ΔG_r° de cette réaction à $T = T_2 = 1073 \text{ K}$.

$$\Delta G_r^\circ (T_2 = 1073^\circ \text{K}) = 168,8 - (0,0928 \times 1073) - 0,0125 \times 1073 \ln(1073)$$

$$\Delta G_r^\circ (T_2 = 1073^\circ \text{K}) = -24,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ (T_2 = 1073^\circ \text{K}) < 0 \implies \text{la réaction est spontanée à } T_2 = 1073^\circ \text{K}.$$

3-

a- La variance v de ce système à l'équilibre.

$$v = (n-m-r) + q - \phi$$

$$v = (3-1-0) + 2 - 2$$

$v = 2$, deux paramètres intensifs pour définir le système en équilibre, par exemple P_{CO} et T .

b- L'expression de la constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

c- Les pressions partielles de CO et de CO_2 à l'équilibre.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 5 \text{ et } P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P_{\text{eq}} = 1$$

$$\implies P_{\text{CO}}^2 = 5 P_{\text{CO}_2} = 5 (1 - P_{\text{CO}})$$

$$\implies P_{\text{CO}}^2 + 5 P_{\text{CO}} - 5 = 0$$

$$\implies (P_{\text{CO}})_{\text{eq}} = \frac{-5 + \sqrt{(-5)^2 + 4 \times 5}}{2}$$

$$\implies (P_{\text{CO}})_{\text{eq}} = \frac{-5 + \sqrt{45}}{2} = 0,854 \text{ atm}$$

$$- P_{\text{CO}_2} = 1 - P_{\text{CO}} = 1 - 0,854$$

$$\implies (P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}} = 0,146 \text{ atm}$$