

Session normale : 08/01/ 2020
 Examen de thermochimie (1h30min)

Nom et Prénom : C.N.E :	N° Examen :
--	--

Exercice I

Dans un récipient aux parois adiabatiques contenant $n_1 = 4$ moles d'eau ($\text{H}_2\text{O}, \ell$) à $T_1 = 298 \text{ K}$, on ajoute $n_2 = 1$ mole de glace ($\text{H}_2\text{O}, s$) à $T_2 = 273 \text{ K}$ ($T_2 = T_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O})$). Lorsque l'équilibre est atteint, le mélange final est composé de l'eau liquide à la température $T_{\text{ég}}$.

On donne : $C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 75 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $L_f(\text{H}_2\text{O}) = 6000 \text{ J.mole}^{-1}$ à $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 273 \text{ K}$

1- Donner l'expression de la quantité de chaleur cédée (Q_1) par l'eau ($\text{H}_2\text{O}, \ell$).

$\text{H}_2\text{O}(\ell) \cdot (T_1 = 298^\circ\text{K}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell) \cdot (T_{\text{ég}})$
 $Q_1 = n_1 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_1)$
1 $Q_1 = 4 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_1)$

2- Donner l'expression de la quantité de chaleur reçue (Q_2) par la glace ($\text{H}_2\text{O}, s$).

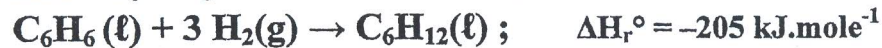
$\text{H}_2\text{O}(s) \xrightarrow{T_2 = T_f = 273^\circ\text{K}} \text{H}_2\text{O}(\ell) \xrightarrow{T_2 = T_f} \text{H}_2\text{O}(\ell) \xrightarrow{T_{\text{ég}}}$
1,5 $Q_2 = n_2 \cdot L_f + n_2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_2)$
 $= n_2 \cdot L_f + n_2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_f)$; car $T_f = T_2$
 $n_2 = 1 \Rightarrow$
 $Q_2 = L_f + C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_f)$

3- En déduire l'expression de la température $T_{\text{ég}}$ du mélange final et calculer sa valeur.

La transformation se fait dans un récipient aux parois adiabatiques \Rightarrow
 $Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow n_1 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_1) + n_2 \cdot L_f + n_2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) \cdot (T_{\text{ég}} - T_f) = 0$
1 $\Rightarrow T_{\text{ég}} = \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) [4T_1 + T_f] - L_f}{5 C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell)}$
 $\Rightarrow T_{\text{ég}} = \frac{75 \times (4 \times 298 + 273) - 6000}{5 \times 75}$
0,5 $T_{\text{ég}} = 277^\circ\text{K}$

Exercice II

On considère la réaction d'hydrogénation du benzène liquide à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$:



1- Calculer la variation d'énergie interne ΔU_r° de cette réaction à $T = 298 \text{ K}$.

On a $\Delta H_r^\circ = \Delta U_r^\circ + R.T \Delta n(\text{gaz}) \Rightarrow \Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - R.T \Delta n$ (0,5)

$\Delta n(\text{g}) = n_f - n_i = 1 - (3 + 1) = -3$ (0,5)

$\Rightarrow \Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ + 3 R.T \Rightarrow \Delta U_r^\circ = -205 + (3 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298)$

(0,5) $\Delta U_r^\circ = -197,6 \text{ kJ.mole}^{-1}$

2- a- Calculer l'enthalpie standard de formation ΔH_f° de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à 298°K , sachant que l'enthalpie standard de formation de $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ est $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) = -156 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

On a $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$ (0,5)

$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) - \Delta H_r^\circ$

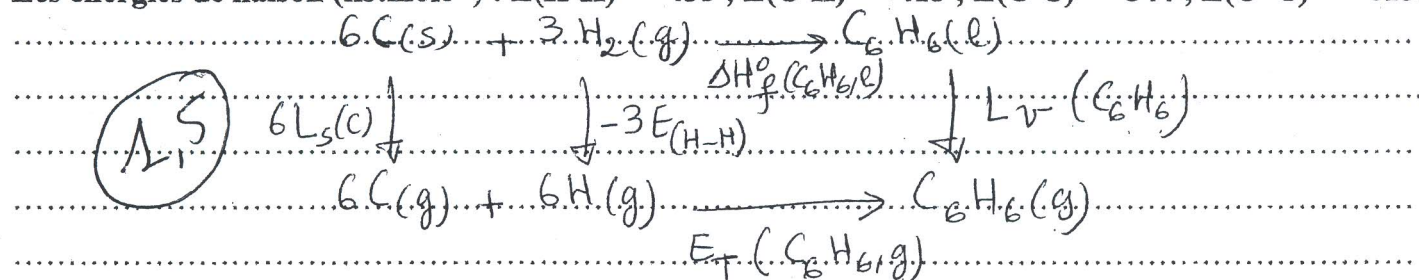
$= -156 + 205 = 49 \text{ kJ.mole}^{-1}$ (0,5)

b- Calculer l'enthalpie standard de formation ΔH_f° de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à 298°K , en utilisant les énergies de liaison. La molécule C_6H_6 est constituée de 6 liaisons C-H, 3 liaisons C-C et 3 liaisons C=C.

On donne à $T = 298^\circ\text{K}$ et $P = 1 \text{ atm}$:

Les chaleurs latentes : $L_{\text{vap}}(\text{C}_6\text{H}_6) = +34 \text{ kJ.mole}^{-1}$; $L_{\text{sub}}(\text{C}) = +717 \text{ kJ.mole}^{-1}$

Les énergies de liaison (kJ.mole^{-1}) : $E(\text{H-H}) = -435$; $E(\text{C-H}) = -415$; $E(\text{C-C}) = -344$; $E(\text{C=C}) = -615$.



A partir du cycle on trouve:

(1) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 6 L_s(\text{C}) - 3 E(\text{H-H}) + 6 E(\text{C-H}) + 3 E(\text{C-C}) +$

$3 E(\text{C=C}) - L_v(\text{C}_6\text{H}_6)$

$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = (6 \times 717) + (3 \times 435) - (6 \times 415) - (3 \times 344) -$

$(3 \times 615) - 34$

(0,5)

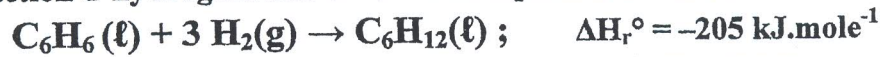
$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 206 \text{ kJ.mole}^{-1}$

c- Comparer les deux valeurs calculées de $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$ (2-a et 2-b) et conclure.

(0,5) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_{2a} \neq \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_{2b}$, car l'utilisation des énergies de liaison pour calculer les chaleurs de réaction n'est qu'une méthode approximative. La vraie valeur est $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 49 \text{ kJ.mole}^{-1}$

Exercice II

On considère la réaction d'hydrogénation du benzène liquide à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$:



1- Calculer la variation d'énergie interne ΔU_r° de cette réaction à $T = 298 \text{ K}$.

On a $\Delta H_r^\circ = \Delta U_r^\circ + R.T.\Delta n(\text{gaz}) \Rightarrow \Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - R.T.\Delta n$ (0,5)

$\Delta n(\text{g}) = n_f - n_i = 1 - (3 + 1) = -3$ (0,5)

$\Rightarrow \Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ + 3.R.T \Rightarrow \Delta U_r^\circ = -205 + (3 \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298)$

(0,5) $\Delta U_r^\circ = -197,6 \text{ kJ.mole}^{-1}$

2- a- Calculer l'enthalpie standard de formation ΔH_f° de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à 298°K , sachant que l'enthalpie standard de formation de $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ est $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) = -156 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

On a $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$ (0,5)

$\Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) - \Delta H_r^\circ$

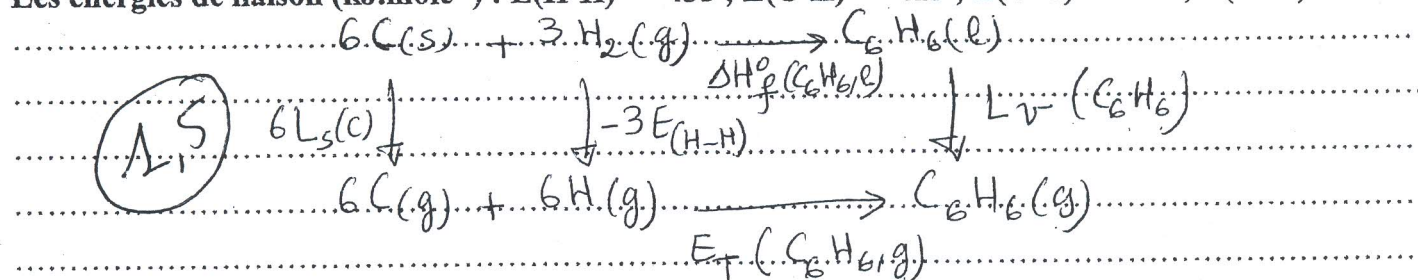
$= -156 + 205 = 49 \text{ kJ.mole}^{-1}$ (0,5)

b- Calculer l'enthalpie standard de formation ΔH_f° de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à 298°K , en utilisant les énergies de liaison. La molécule C_6H_6 est constituée de 6 liaisons C-H, 3 liaisons C-C et 3 liaisons C=C.

On donne à $T = 298^\circ\text{K}$ et $P = 1 \text{ atm}$:

Les chaleurs latentes : $L_{\text{vap}}(\text{C}_6\text{H}_6) = +34 \text{ kJ.mole}^{-1}$; $L_{\text{sub}}(\text{C}) = +717 \text{ kJ.mole}^{-1}$

Les énergies de liaison (kJ.mole^{-1}) : $E(\text{H-H}) = -435$; $E(\text{C-H}) = -415$; $E(\text{C-C}) = -344$; $E(\text{C=C}) = -615$.



A partir du cycle on trouve:

(1) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 6 L_s(\text{C}) - 3 E(\text{H-H}) + 6 E(\text{C-H}) + 3 E(\text{C-C}) +$

$3 E(\text{C=C}) - L_v(\text{C}_6\text{H}_6)$

$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = (6 \times 717) + (3 \times 435) - (6 \times 415) - (3 \times 344) - (3 \times 615) - 34$

(0,5) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 206 \text{ kJ.mole}^{-1}$

c- Comparer les deux valeurs calculées de $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$ (2-a et 2-b) et conclure.

(0,5) $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_{2a} \neq \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))_{2b}$, car l'utilisation des énergies de liaison pour calculer les chaleurs de réaction n'est qu'une méthode approximative. La vraie valeur est $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 49 \text{ kJ.mole}^{-1}$

Exercice III

Tous les gaz sont supposés parfaits ; On donne : $R = 8,31 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Soit l'équilibre chimique homogène suivant : $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

1- Dans un récipient initialement vide de volume $V = 42,5$ litres, on introduit $n_0 = 1$ mole de SO_2Cl_2 . Il s'établit, à $T_1 = 373^\circ\text{K}$, un équilibre entre $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$. La pression totale du système à l'équilibre est $P_{\text{eq}} = 1 \text{ atm}$.

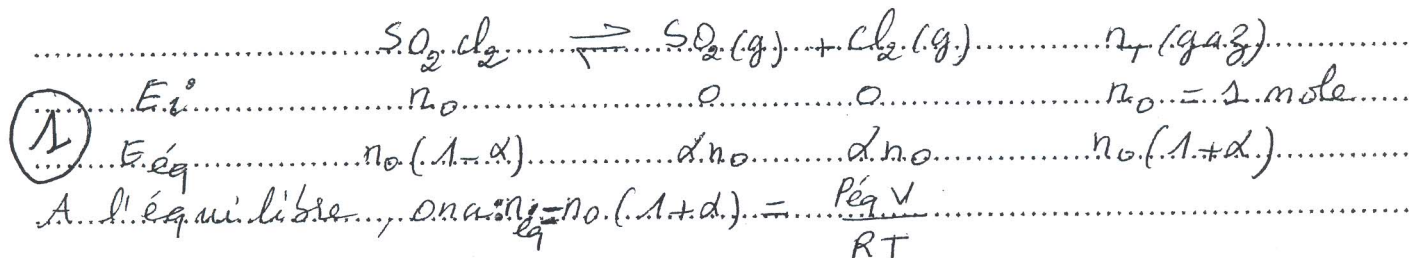
a- Calculer la variance v relative à ce système et commenter sa valeur.

① $v = (n - m - r) + q - 1 = (3 - 1 - 1) + 2 - 1 = 2$

$v = 2 \Rightarrow$ Il faut fixer deux paramètres intensifs pour

0,5 définir complètement le système.

b- En appliquant la loi des gaz parfaits à l'état d'équilibre, calculer le coefficient de dissociation α de SO_2Cl_2 .



$\Rightarrow \alpha = \frac{P_{\text{eq}} V}{n_0 RT} - 1$

① $\alpha = \frac{1 \times 42,5}{1 \times 0,082 \times 373} - 1 \Rightarrow \alpha = 0,39$

c- Donner l'expression de la constante K_p en fonction de α et P_{eq} , et calculer sa valeur à T_1 .

0,5 $(P_{\text{Cl}_2})_{\text{eq}} = (P_{\text{SO}_2})_{\text{eq}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P_t$

0,5 $(P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})_{\text{eq}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_t$

① d'où $K_p = \frac{(P_{\text{Cl}_2})^2}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^2 P_t^2 \times \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} \frac{1}{P_t}$

$\Rightarrow K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t$

à T_1 : $K_p = \frac{(0,39)^2}{1-(0,39)^2} \times 1 = 0,18$

0,5