

جامعة شعيب الدكالي
كلية العلوم
الجديدة



CORRECTION DES EXAMENS

THERMOCHEMIE

Loi des gaz parfaits



$$P V = n R T$$

Pa

m³

mol

K

R Constante universelle des gaz parfaits

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante d'Avogadro

club najah

إعداد نادي النجاح

2015-2016



clubnajah.blogspot.com



/ succes.club



Module : Chimie Générale 2
Épreuve de Thermochimie

Aucun document n'est autorisé

Juin 2013
Durée : 1H30

Partie 1 (4 points)

1- Donner l'expression de la quantité de chaleur Q reçue ou cédée par un corps de masse M (en kg) et de chaleur massique C (en J/kg/deg), lorsque sa température varie de ΔT .

2- Montrer que la variation d'enthalpie ΔH associée à une transformation isobare dont le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression, est égale à la chaleur Q_p échangée au cours de cette transformation.

3 – Montrer que la variation de la constante d'équilibre $K_p(T)$ en fonction de la température est donnée par la loi de Van't Hoff (on considère l'approximation d'Ellingham vérifiée):

$$\frac{d}{dT} \ln K_p(T) = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}}(T)}{RT^2}$$

4- Montrer que la variation d'enthalpie libre dG relative à une transformation réversible est donnée par :

$$dG = \delta w' + VdP - SdT$$

où $\delta w'$ représente toutes les formes de travail autre que le travail des forces de pression.

Partie II (3 points)

Le besoin en eau chaude sanitaire « ECS » à 50°C d'une famille est en moyenne 30 litres (environ 30kg d'eau) par jour et par personne.

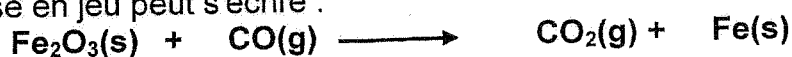
1- Calculer la quantité de chaleur Q_{ECS} nécessaire pour chauffer à 50°C , une masse d'eau de 120 kg (masse qui représente le besoin par jour d'une famille de quatre personnes) en considérant la température initiale de l'eau à chauffer égale à -3°C .

2- Quelle masse de bois faut-il brûler pour apporter cette quantité de chaleur Q_{ECS} (toutes les pertes de chaleur seront négligées)?

On donne la chaleur massique de l'eau glace égale à $2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la chaleur massique de l'eau liquide égale à $4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la chaleur latente de fusion de la glace égale à 333 kJ.kg^{-1} , la chaleur de combustion du bois « pouvoir calorifique » égale à $15.10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et la température de fusion de la glace égale à 0°C à la pression atmosphérique.

Partie III (3 points)

Une des méthodes utilisée dans l'industrie pour produire du fer métallique Fe , consiste à faire réagir de l'oxyde de fer Fe_2O_3 , avec du monoxyde de carbone, CO . La réaction mise en jeu peut s'écrire :



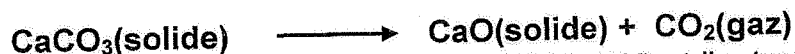
+ CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

1- Equilibrer cette réaction.

2- Calculer la chaleur de cette réaction $\Delta H^\circ_r(298,15K)$ à la température de 298,15K, en exploitant les données suivantes :

	$Fe_2O_3(s)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$Fe(s)$
$\Delta H^\circ_{formation}(298,15K)$ en $kJ.mol^{-1}$	-822,1	-110,5	-393,14	0

Partie IV (10 points) – La production de la chaux vive est réalisée à partir du carbonate de calcium solide conformément à la réaction représentée par l'équation suivante :



1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta H^\circ(298,15K)$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta S^\circ(298,15K)$ puis déduire la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(298,15K)$ de cette réaction.

2- La production de la chaux vive peut-elle se faire spontanément à $T = 298,15K$?

3- Calculer la température minimale $T_{min}(K)$, à partir de laquelle la production de la chaux vive pourra être réalisée ? On considère l'approximation d'Ellingham vérifiée dans ces conditions.

4- Donner l'expression de la constante $K_P(T)$ en fonction des pressions partielles des produits et des réactifs et de P° et montrer que $K_P(T) = P(CO_2)/P^\circ$.

5- En appliquant la loi de Gibbs- Helmholtz, calculer l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(T_{min})$ à la température T_{min} (on considère l'approximation d'Ellingham vérifiée) puis déduire la valeur de $K_P(T_{min})$ à cette température.

6- En considérant la pression standard P° égale à 1 atm, calculer la pression partielle de CO_2 , $P(CO_2)$ à la température minimale (T_{min}).

7- Déduire la masse de la chaux vive produite à la température T_{min} en assimilant le gaz CO_2 à un gaz parfait et en considérant la production réalisée dans un volume de $2m^3$.

8- Sur quel facteur d'équilibre peut-on agir pour augmenter la masse de la chaux vive ? Justifier votre réponse.

9- Calculer à l'équilibre, la nouvelle valeur de la constante d'équilibre $K'_P(T)$ qui sera obtenue, lorsqu'on provoque à la température constante égale à T_{min} , une diminution de la pression de CO_2 de 0,5 atmosphère à partir de l'équilibre précédent?

On donne :

	$CaCO_3(s)$	$CO_2(gaz)$	$CaO(s)$
$\Delta H^\circ_{formation}$ en $kJ.mol^{-1}$	-1210,11	-393,14	-634,11
$\Delta S^\circ_{formation}$ en $J.mol^{-1}.K^{-1}$	92,80	213,60	39

Masse molaire de la chaux vive égale à 56,10 g/mole

$R = 8,31 J. Mol^{-1}.K^{-1} = 8,21 \times 10^{-2} l.atm.mol^{-1}.K^{-1}$

+CLUB NAJAH+
UCO.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT



Module : Thermochimie
Épreuve de Thermochimie

CLUB NAJAH
UCA FS-ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Aucun document n'est autorisé

Session de rattrapage : 16 février 2015

Durée : 1H30

Partie I (12 points)

A $T = 298,15\text{K}$, la réaction de production de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$ est un équilibre :



- 1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta H^\circ_r(298,15\text{K})$ à $298,15\text{K}$.
- 2- Calculer l'entropie standard de cette réaction $\Delta S^\circ_r(298,15\text{K})$.
- 3- Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_r(298,15\text{K})$.
- 4- Déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_p(298,15\text{K})$ à $298,15\text{K}$.
- 5- Dans quel sens se déplace l'équilibre lorsqu'on provoque une diminution de la température à pression constante? Justifier votre réponse.
- 6- En appliquant la loi de Van't Hoff, calculer la constante d'équilibre $K_p(273,15\text{K})$ à $T = 273,15\text{K}$. On considère l'approximation d'Ellingham vérifiée entre $273,15\text{K}$ et $298,15\text{K}$.
- 7- Comparer les valeurs des constantes $K_p(273,15\text{K})$ et $K_p(298,15\text{K})$ et vérifier alors le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on provoque une diminution de T .
- 8- Retrouver l'expression de $d\ln K_x(T,P) / dP$ (x étant la fraction molaire) et définir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente la pression à température constante.
- 9- Retrouver l'expression de $K_n(T,P)$ en fonction de $K_p(T)$ (n étant le nombre de moles) et définir le sens de déplacement de la réaction lorsqu'on ajoute à l'équilibre, 1 mole de gaz inerte à pression et à température constantes.
- 10- Dans un réacteur maintenu à $T = 298,15\text{K}$, on introduit à l'état initial et à une pression totale de 3 bars: 1 mole de N_2 , 3 moles de H_2 et 2 moles NH_3 , calculer le quotient réactionnel initial.
- 11- Calculer la valeur de l'affinité chimique initiale.
- 12- Déduire le sens de déplacement de la réaction à partir de cet état initial. Justifier votre réponse.

Données :

Les gaz sont considérés parfaits, la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, avec :

Composé	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta H^\circ_{\text{formation}}(298,15\text{K}) \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	- 46,19
$S^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	191,5	30,6	130,6

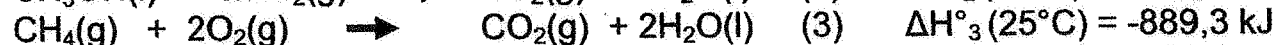
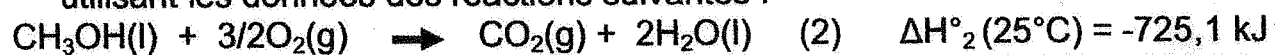
Partie II (8 points)

On considère la réaction (1) suivante :



1- En appliquant la loi de Hess, calculer l'enthalpie standard $\Delta H^\circ_1(25^\circ\text{C})$ de cette réaction à 25°C

2- Retrouver la valeur de $\Delta H^\circ_1(25^\circ\text{C})$ à partir du cycle de Hess construit en utilisant les données des réactions suivantes :



3- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) réalisée à la température de 75°C , $\Delta H^\circ_5(75^\circ\text{C})$.

4- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) réalisée à la température de 120°C , $\Delta H^\circ_6(120^\circ\text{C})$.

Données :

Composé	CH ₄ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(l)	H ₂ O (g)	CH ₃ OH(g)
$\Delta H^\circ_{\text{formation}}(25^\circ\text{C})$ en kJ.mol ⁻¹	-74,4	-285,2	0	-238,6	-241,8	-201,1
C _p en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	35,3	75,2	27,8	81,6	38,2	53,5

L'enthalpie standard de vaporisation de CH₃OH(l) à 64°C est $35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'enthalpie standard de vaporisation de H₂O(l) à 100°C est 44 kJ.mol^{-1} .

=====



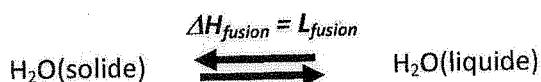
Module : Chimie Générale 2
Épreuve de Thermochimie

Aucun document n'est autorisé

Session de rattrapage, Juin 2013
Durée : 1H30

Partie I (4 points)

On considère l'équilibre de changement d'état physique suivant :



- 1- Donner la définition de la variance.
- 2- Calculer la variance relative à cet équilibre.
- 3- Montrer alors que l'état de cet équilibre peut être décrit par une seule variable intensive.
- 4- Montrer que la variation de la pression en fonction de la température de cet équilibre est donnée par la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}} \Delta V}$$

avec : L_{fusion} : la chaleur latente molaire de fusion de l'eau, T_{fusion} : la température de fusion et $\Delta V = V(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - V(\text{H}_2\text{O}, \text{s})$: la variation du volume lorsqu'une mole de H_2O se transforme de l'état solide à l'état liquide.

Partie II (4 points)

On considère l'équilibre représenté par l'équation suivante :



On donne à $T = 298,15\text{K}$, les enthalpies libres de formation : $\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2, \text{g}) = -457,2 \text{ kJ/mole}$,
 $\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -298 \text{ kJ/mole}$ et $\Delta G^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) = -169,5 \text{ kJ/mole}$.

- 1- Calculer la constante d'équilibre $K_p(298,15\text{K})$.
 - 2- Donner l'expression de K_p en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits.
 - 3- On introduit dans un récipient initialement vide de volume $V = 1 \text{ litre}$ et à $T = 298,15\text{K}$, 1 mole de $\text{CO}_2(\text{g})$ et 1 mole de $\text{H}_2(\text{g})$. En assimilant les réactifs et les produits de la réaction à des gaz parfaits, calculer le nombre de moles de CO_2 , de H_2 , de CO et de H_2O à l'équilibre.
 - 4- Dans quel sens se déplace l'équilibre, lorsqu'on ajoute aux réactifs, 10 moles d'un gaz indifférent ? Justifier votre réponse.
- On donne $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Partie III (12 points)

En industrie, la transformation de $\text{SO}_2(\text{gaz})$ en $\text{SO}_3(\text{gaz})$ qui présente un grand intérêt dans la production de l'acide sulfurique, est réalisée suivant la réaction décrite par l'équation :



A partir des données présentées dans le tableau suivant :

	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	SO _{3(g)}
C _p en JK ⁻¹ mol ⁻¹	39,9	29,4	50,7
ΔH° _{formation} (298,15K) en kJmol ⁻¹	-297	0	-396
S° _{formation} (298,15K) en JK ⁻¹ mol ⁻¹	248,5	205	256,2

- 1- Calculer l'enthalpie standard ΔH°(298,15K) de la réaction de transformation de SO₂ à la température de 298,15K.
- 2- Cette réaction est-elle endothermique, exothermique ou athermique ? Justifier votre réponse.
- 3- Calculer l'entropie standard ΔS°(298,15) de cette réaction à la température de 298,15K.
- 4- Déduire la valeur de l'enthalpie libre standard ΔG°(298,15K).
- 5- A 298,15K, la réaction considérée est un équilibre, calculer alors la valeur de la constante d'équilibre K_p¹(298,15K).
- 6- En considérant constantes les C_p des réactifs et des produits :
 - a- Calculer l'enthalpie ΔH°(650K) de la réaction réalisée à la température de 650K.
 - b- Calculer l'entropie standard ΔS°(650K) de la réaction réalisée à 650K.
 - c- Calculer la valeur de l'enthalpie libre ΔG°(650K).
 - d- Déduire la nouvelle valeur de la constante K_p²(650K).
 - e- Comment doit-être la valeur de K_p² par comparaison à K_p¹ ? Justifier votre réponse.
- 7- En assimilant les réactifs et les produits à des gaz parfaits, donner l'expression de la constante K_x (x étant la fraction molaire) en fonction de K_p, de la pression totale P_{totale} et de la pression standard P°.
- 8- Dans quel sens se déplace l'équilibre, lorsqu'on augmente à T=650K, la pression totale P_{totale} ? Justifier votre réponse.

On donne R = 8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹.

=====

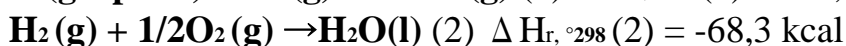
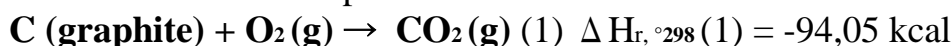
CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

problèmes de thermochimie

Exercice I.

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



a) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h_{f, 298}(\text{CH}_4, \text{g})$.

b) Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta h_{\text{vap}, 373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

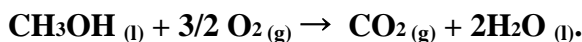
$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Exercice II

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O(l)}$ et de $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta h_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f, 298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.

3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap}, 373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap}, 337,5}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Solution de l'EXAMEN
Thermochimie 2012/2013
Session Normale



www.facebook.com/succes.club

Partie 1:

1) $Q = M C \Delta T$

2) on a $H = U + PV$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$\Delta H = \Delta U + PdV + VdP = \delta w + \delta Q + PdV + VdP$$

or
$$\begin{cases} \delta w = -PdV \\ \delta Q = c_p dT - VdP \end{cases}$$

donc $\Delta H = -\cancel{PdV} + c_p dT - \cancel{VdP} + \cancel{PdV} + \cancel{VdP}$

donc $\boxed{\Delta H = c_p dT}$

et on a $\delta Q = c_p dT - VdP$

Transformation isobare $dP = 0$

$$\boxed{\delta Q = c_p dT}$$

donc $\boxed{\Delta H = \delta Q = c_p dT}$

Lorsque on $P = \text{cte}$

+ CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

3)

on veut montrer la loi de Van't Hoff

$$\frac{d}{dT} \ln k_p(T) = \frac{\Delta H_r^{\circ}(T)}{RT^2}$$

on a $\Delta G(T, P) = \Delta G_r^{\circ}(T) + RT \ln \left[\frac{\prod_j \left(\frac{P_j}{P^{\circ}} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i}} \right]$

condition d'équilibre $\Delta G(T, P) = 0$

$$-\frac{\Delta G_r^{\circ}(T)}{RT} = \ln \left[\frac{\prod_j \left(\frac{P_j}{P^{\circ}} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i}} \right]$$

avec $\frac{\prod_j \left(\frac{P_j}{P^{\circ}} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)^{\nu_i}} = k_p(T) \Rightarrow \boxed{-\frac{\Delta G_r^{\circ}(T)}{RT} = \ln k_p}$

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

$$\frac{d}{dT} (\ln k_p(T)) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta H_r^{\circ}(T)}{RT} \right) + \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta S_r^{\circ}(T)}{R} \right)$$

donc $\frac{d}{dT} (\ln k_p(T)) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta H_r^{\circ}(T)}{RT} \right) = \frac{-\Delta H_r^{\circ}(T)}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$

$$\boxed{\frac{d}{dT} (\ln k_p(T)) = \frac{-\Delta H_r^{\circ}}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2}}$$

4)

$$\text{on a } G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - SdT - Tds$$

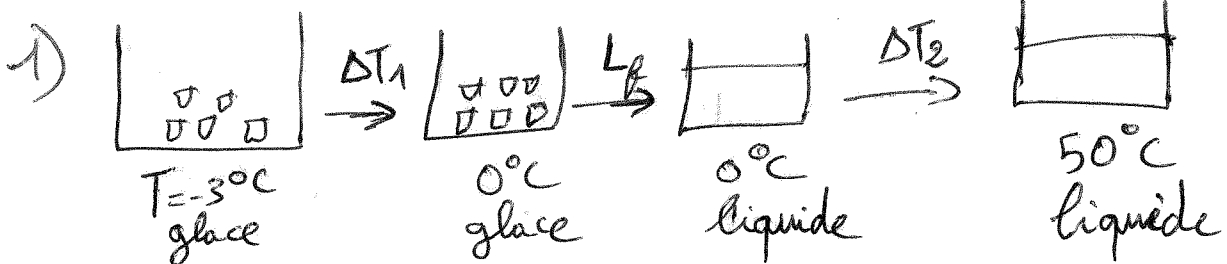
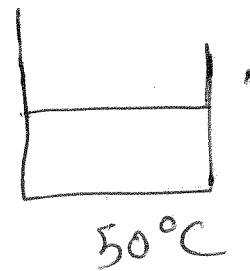
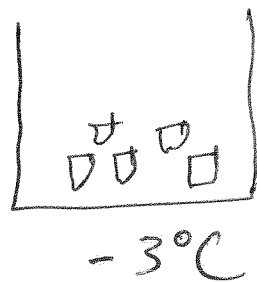
$$= dU + d(PV) - SdT - Tds = dU + PdV + VdP - SdT - Tds$$

$$dG = Sw' - PdV + Tds + PdV + VdP - SdT - Tds$$

$$\boxed{dG = Sw' + VdP - SdT}$$

Partie II :

$$\begin{cases} c_g = 2 \text{ kJ/kg.K} \\ c_l = 4,18 \text{ kJ/kg.K} \\ L_f = 333 \text{ kJ/kg} \end{cases}$$



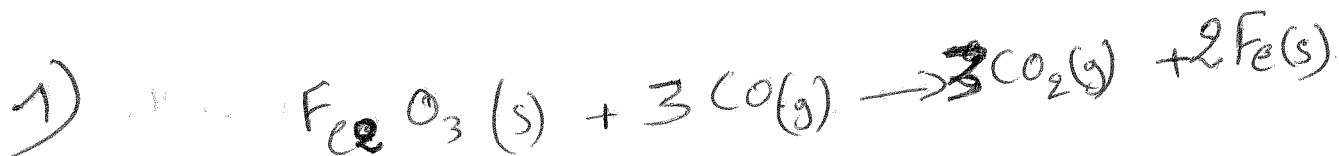
$$Q_{ECS} = m c_g \Delta T_1 + m L_f + m c_l \Delta T_2$$

$$\text{A.N } Q_{ECS} = 120 (2.3 + 333 + 4,18 \cdot 50) = \boxed{65760 \text{ kJ}}$$

$$2) \quad Q_{ECS} = m L_c \quad \text{avec } \left(L_c \text{ c'est la chaleur de combustion du bois} \right)$$

$$\text{donc } m = \frac{Q_{ECS}}{L_c} = \frac{65760}{15 \cdot 10^3} = \boxed{4,384 \text{ kg}}$$

Partie III :

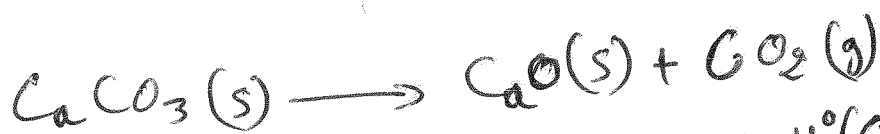


$$2) \quad \Delta H_r(298^\circ\text{K}) = 3\Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_f(\text{Fe}, \text{s}) - 3\Delta H_f(\text{CO}, \text{g}) - \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_r(298^\circ\text{K}) = 3(-393,14) + 2(0) - 3(-110,5) + 822,1$$

$$\boxed{\Delta H_r(298^\circ\text{K}) = -25,82 \text{ kJ/mol}}$$

Partie IV :



$$1) \quad \Delta H_r^\circ(298,15\text{K}) = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$
$$= -634,11 - 393,14 + 1210,11$$

$$\boxed{\Delta H_r^\circ(298,15\text{K}) = 182,86 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta S^\circ(298,15\text{K}) = \Delta_f S^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f S^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta S^\circ(298,15\text{K}) = 39 + 213,60 - 92,80$$

$$\boxed{\Delta S^\circ(298,15\text{K}) = 159,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

$$5) \int_{(\Delta G_{T_1, T_1}^{\circ})}^{(\Delta G_{T_2, T_2}^{\circ})} d\left(\frac{\Delta G_r^{\circ}(T)}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H_r^{\circ}(T)}{T^2} dT \quad \text{Gibbs-Helmholtz}$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G^{\circ}(T_1)}{T_1} = \Delta H_r^{\circ}(T) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{donc } \Delta G_r(T_2) = T_2 \left[\frac{\Delta G_r^{\circ}(T_1)}{T_1} + \frac{\Delta H_r(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta H_r^{\circ}(T_1)}{T_1} \right]$$

Voir le cours page (73) et (74)

$$\Delta G_r(1144,30 \text{ K}) = 1145 \left[\frac{135,2156}{298,15} + \frac{182,86}{1145} - \frac{182,86}{298,15} \right]$$

$$\Delta G_r(1144,30 \text{ K}) = -0,111 \text{ KJ/mol}$$

Remarque: Approximation d'ellingham

$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_2)$$

+ CLUB NAJAH+
UCD.FS. ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

$$6) K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G_r(T)}{RT}} = \frac{P(\text{CO}_2, g)}{P^{\circ}}$$

$$P(\text{CO}_2, g) = P^{\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta G_r(T)}{RT}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot e^{-\left(\frac{-0,111 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 114}\right)}$$

$$P(\text{CO}_2, g) = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$7) P(\text{CO}_2, g) = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT}{mV} \Leftrightarrow m = \frac{P \cdot M \cdot V}{RT}$$

$$m = \frac{1,02 \cdot 10^5 \cdot 56,10 \cdot 2}{8,31 \cdot 114} = 1202,48 \text{ g}$$

6

$$4 \quad \Delta G(298 \text{ K}) = \Delta H_r(298,15) - T \cdot \Delta S(298,15) \\ = 182,86 - 298,15 \cdot (159,8 \cdot 10^{-3})$$

$$\boxed{\Delta G(298,15 \text{ K}) = 135,2156 \text{ KJ/mol}}$$

2) La production de la chaux vive ne peut pas faire spontanément à $T = 298,15 \text{ K}$

x car $\boxed{\Delta G(298,15 \text{ K}) > 0}$

3) pour la réaction il sera possible il faut $\Delta G(298,15 \text{ K}) \leq 0$

$$\Delta_r H - T \Delta_r S = 0 \Leftrightarrow T \Delta_r S = \Delta_r H$$

$$\Leftrightarrow T_{\min} = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S} = \boxed{1145 \text{ K}}$$

$$4) \quad K_p(T) = \frac{\frac{P(\text{CO}_2, \text{g})}{P^0} \cdot \frac{P(\text{CaO}, \text{s})}{P^0}}{\frac{P(\text{CaCO}_3, \text{s})}{P^0}}$$

$$P(\text{CaO}, \text{s}) = P(\text{CaCO}_3, \text{s}) = P^0$$

$$\boxed{K_p(T) = \frac{P(\text{CO}_2, \text{g})}{P^0}}$$

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

8) on peut varier la pression pour augmenter la masse de chaux vive.

car tout les autres facteurs est constante

$$m = \frac{P \cdot M \cdot V}{R T}$$

Si $P \nearrow$ La masse est augmentée

donc Le facteur d'équilibre qu'on peut agir pour l'augmentation de La pression

$$\begin{aligned} 9) \quad K_p'(T) &= P'(CO_2) = \frac{nRT}{V} \\ &= P'(CO_2) = P(CO_2) - 0,5 \cdot 10^{13} \cdot 10^5 \\ &= 1,02 \cdot 10^5 - 0,5 \cdot 10^{13} \cdot 10^5 \end{aligned}$$

$$P'(CO_2) = 51,35 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

بدون توقف ستكون حياتك كقارب في ضفة

وستنتهي رحلتك على صخر الحياة... أشد مبعثرة

correction du Examen
Thermochimie session rattrapage
2013



www.facebook.com/succes.club

partie 1 :

<< voir votre cours >>

*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

partie 2 :



Les données du problème :

$$\begin{cases} \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -457,2 \text{ kJ/mole} \\ \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -298 \text{ kJ/mole} \\ \Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -169,5 \text{ kJ/mole} \end{cases}$$

1) La constante d'équilibre $K_p(298,15 \text{ K})$

$$\Delta G_r^\circ(298,15) = \Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta G_r^\circ = -10,3 \text{ kJ/mole}$$

$$\text{on a } \Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p \text{ donc } \ln K_p = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$\text{donc } K_p = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ(298,15 \text{ K})}{RT}} = e^{-\left(\frac{-10,3 \times 10^3}{8,31 \times 298,15}\right)}$$

$$\Rightarrow K_p = 63,89$$

2) l'expression de K_p en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits.

CLUB NAJAH
UCO.FS. EL JADIDA
LE PRÉSIDENT

$$K_p = \frac{\frac{P(\text{CO}, g)}{P^0} \cdot \frac{P(\text{H}_2\text{O}, g)}{P^0}}{\frac{P(\text{CO}_2, g)}{P^0} \cdot \frac{P(\text{H}_2, g)}{P^0}} = \frac{P(\text{CO}, g) \cdot P(\text{H}_2\text{O}, g)}{P(\text{CO}_2, g) \cdot P(\text{H}_2, g)}$$

3)

	$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \longrightarrow$		$\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	
$t=0$	1	1	0	0
$t=t_{eq}$	$1-\alpha$	$1-\alpha$	α	α

$$K_p = \frac{P(\text{CO}, g) \cdot P(\text{H}_2\text{O}, g)}{P(\text{CO}_2, g) \cdot P(\text{H}_2, g)} = \frac{n(\text{CO}, g) \cdot n(\text{H}_2\text{O}, g)}{n(\text{CO}_2, g) \cdot n(\text{H}_2, g)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-2\alpha+\alpha^2} \Leftrightarrow \alpha^2 K_p - 2\alpha K_p + K_p = \alpha^2$$

donc $\alpha^2(1-K_p) + 2\alpha K_p - K_p = 0$ cette équation écrite

de la forme $a\alpha^2 + b\alpha + c = 0$ on utilise Δ

$$\Delta = (-2K_p)^2 - (4(1-K_p)K_p) = 4K_p^2 - (4K_p + 4K_p^2) = 4K_p$$

$$\alpha_1 = \frac{-2K_p + 2\sqrt{K_p}}{2(1-K_p)} = 0,88 ; \alpha_2 = \frac{-2K_p - 2\sqrt{K_p}}{2(1-K_p)} = 1,14$$

$\alpha < 1$ donc $\alpha = 0,88$ donc on peut conclure que

$$n(\text{CO}_2, g) = 1 - \alpha = 0,12 \text{ mol} , n(\text{H}_2, g) = 1 - \alpha = 0,12 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}, g) = \alpha = 0,88 \text{ mol} , n(\text{CO}, g) = \alpha = 0,88 \text{ mol}$$

partie 3 :



www.facebook.com/succes.club



1) l'enthalpie standard $\Delta H^\circ(298,15)$ de la réaction.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(298,15\text{K}) &= \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= -396 + 297 = -99 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

2) cette réaction est exothermique car $\Delta H^\circ(298,15) < 0$

3) l'entropie standard $\Delta S^\circ(298,15)$ de cette

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ(298,15) &= S_p^\circ(\text{produits}) - S^\circ(\text{réactifs}) \\ &= S_f^\circ(\text{SO}_3) - \frac{1}{2} S_f^\circ(\text{O}_2) - S_f^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_r^\circ(298,15) = 256,2 - \frac{1}{2} \times 205 - 248,5$$

$$\Delta S_r^\circ(298,15) = -94,8 \text{ J/K.mol}$$

4) en deduire la valeur de $\Delta G_r(298,15)$

$$\Delta G_r^\circ(298,15) = \Delta H_r^\circ(298,15) - T \Delta S_r^\circ(298,15)$$

$$\Delta G_r^\circ(298,15) = -99 - (298,15) (-94,8 \times 10^{-3}) = -70,73 \text{ kJ}$$

5) $\Delta G(298,15\text{K}) = -RT \ln K_p^1(298,15)$

$$K_p(298,15) = \exp\left(-\frac{\Delta G(298,15)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70,73 \times 10^3}{8,31 \times 298,15}\right)$$

$$K_p^1(298,15\text{K}) = 2,50 \times 10^{12}$$

page 3

*CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

6) a) : l'enthalpie $\Delta H(650K)$ de la réaction

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{loi de Kirchhoff}$$

$$\Delta H(650K) = \Delta H(298,15) + \int_{298,15}^{650} \left[C_p(SO_3(g)) - \frac{1}{2} C_p(O_2(g)) - C_p(SO_2(g)) \right] dT$$

Application numérique :

$$\Delta H(650K) = -99 + 10^{-3} \left(50,7 - 39,9 - \frac{1}{2}(29,1) \right) \left[T \right]_{298,15}^{650}$$

$$\Delta H(650K) = -100,37 \text{ kJ/mol}$$

$$b) \quad \Delta S(650K) = \Delta S(298,15) + \int_{298,15}^{650K} \Delta C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S(650K) = -94,8 + \left(50,7 - \frac{29,1}{2} - 39,9 \right) \left[\ln T \right]_{298,15K}^{650K}$$

$$\Delta S(650K) = -97,83 \text{ J/K.mol}$$

$$c) \quad \Delta G(650K) = \Delta H(650K) - T \Delta S(650K)$$

$$\Delta G(650K) = -100,37 - 650 \times (-97,83) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta G(650K) = -36,78 \text{ kJ/mol}$$

$$d) \quad K_p^2 = e^{-\left(\frac{\Delta G(650K)}{RT}\right)} = 906,16$$

$$e) \quad K_p^2 < K_p^1(298,15)$$

on a $\Delta H < 0$, $dT > 0$ donc $d \ln K_p < 0$

Le déplacement de l'équilibre est vers le sens 2 "←"

CLUB NAJAH
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

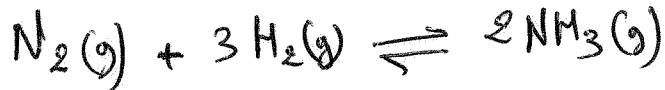
page 4

Correction d'examen
Thermochimie 2014/2015
session de rattrapage



www.facebook.com/succes.club

+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT



1) l'enthalpie standard de la réaction

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{K}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta H^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta H_r^\circ(298,15\text{K}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -92,38 \text{ J/mole}$$

$$2) \quad \Delta S_r^\circ(298,15\text{K}) = 2S^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - 3S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{N}_2, \text{g})$$

$$= 2 \times 130,6 - 3 \times 30,6 - 191,5$$

$$= -22,1 \text{ J/K.mole}$$

$$3) \quad \Delta G^\circ(298,15) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -46,4 + 298,15 \times (-22,1 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ(298,15\text{K}) = -39,41 \text{ KJ/mole}$$

$$4) \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$K_p(298,15\text{K}) = 8,09 \times 10^6$$

5) lors qu'on faire une diminution de la température
à pression constante l'équilibre se déplace dans
Le sens 1 " \rightarrow "

justification:

La diminution de la température réalisé dans les même condition provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

6) Loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2}$

$$\int_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} d \ln K_p(T) = \int_{T_1}^{T_2} - \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2} dT$$

$$\left[\ln K_p(T) \right]_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} = \frac{\Delta H_r(T)}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln K_p(T_2) = \ln K_p(T_1) + \frac{\Delta H_r(T)}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Approximation d'ellingham $\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1)$

$$\ln K_p(T_2) = \ln (8,09 \times 10^6) + \frac{-92,38 \times 10^3}{8,31} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{273,15} \right]$$

$$\ln K_p(273,15) = 19,31$$

$$K_p(273,15) = e^{19,31} = 243,34 \times 10^6$$

7) on a $\Delta H_r < 0$, d'après la loi de Van't Hoff

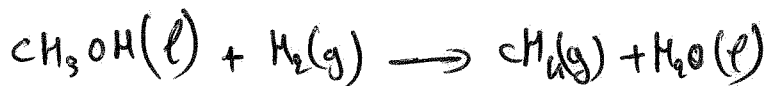
$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2}; \text{ Lorsque } T \downarrow \Rightarrow dT < 0; \Delta H < 0$$

donc $d \ln K_p > 0$ d'où le déplacement de l'équilibre est vers le sens 1^{er} \rightarrow "

+CLUB NAJAH+
UCO.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

page 2

partie II :



www.facebook.com/succes.club

1) En applique la loi de Hess;

$$\begin{aligned}\Delta H_f(298,15\text{K}) &= \Delta H_f(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) - \Delta H_f(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= -121 \text{ kJ/mole}\end{aligned}$$

+CLUB NAJAH+
UCD.FS. ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

$$\begin{cases} \Delta H_2^\circ = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) - \frac{3}{2}\Delta H_f(\text{O}_2, \text{g}) \\ \Delta H_3^\circ = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f(\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta H_f(\text{O}_2, \text{g}) \\ \Delta H_4^\circ = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta H_f(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}\Delta H_f(\text{O}_2, \text{g}) \end{cases}$$

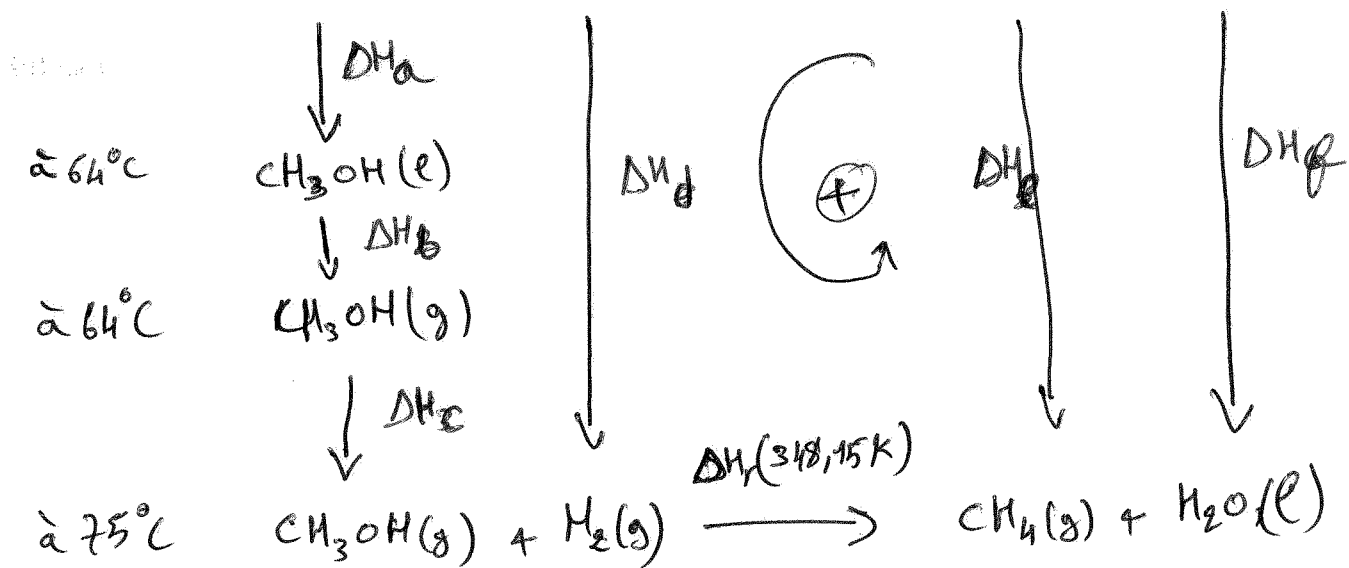
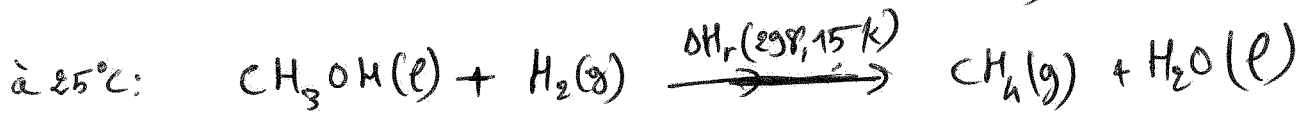
$$\begin{cases} \Delta H_4^\circ = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) \\ \Delta H_f(\text{CH}_4, \text{g}) = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_3^\circ \\ \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) = 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_2^\circ \end{cases}$$

$$\text{or } \Delta H_1^\circ = \Delta H_f(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}, \ell)$$

$$\text{donc } \Delta H_1^\circ = \Delta H_4^\circ + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_3^\circ - 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) - \Delta H_f(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_4^\circ - \Delta H_3^\circ + \Delta H_2^\circ = -121 \text{ kJ/mole}$$

3) l'enthalpie à 75°C, $\Delta H_f^\circ(348,15\text{K})$



$$\Delta H_a = \int_{298,15}^{337,15} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) dT = 3182,4 \text{ J/mole} = 3,182 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_b = \Delta H_v(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) = 35,4 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_c = \int_{337,15}^{348,15} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) dT = 588,5 \text{ J/mole} = 0,588 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_d = \int_{298,15}^{348,15} C_p(\text{H}_2, \text{g}) dT = 1390 \text{ J/mole} = 1,39 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_e = \int_{298,15}^{348,15} C_p(\text{CH}_4, \text{g}) dT = 1765 \text{ J/mole} = 1,765 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_f = \int_{298,15}^{348,15} C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) dT = 75,2 \times 50 = 3760 \text{ J/mole} = 3,76 \text{ KJ/mole}$$

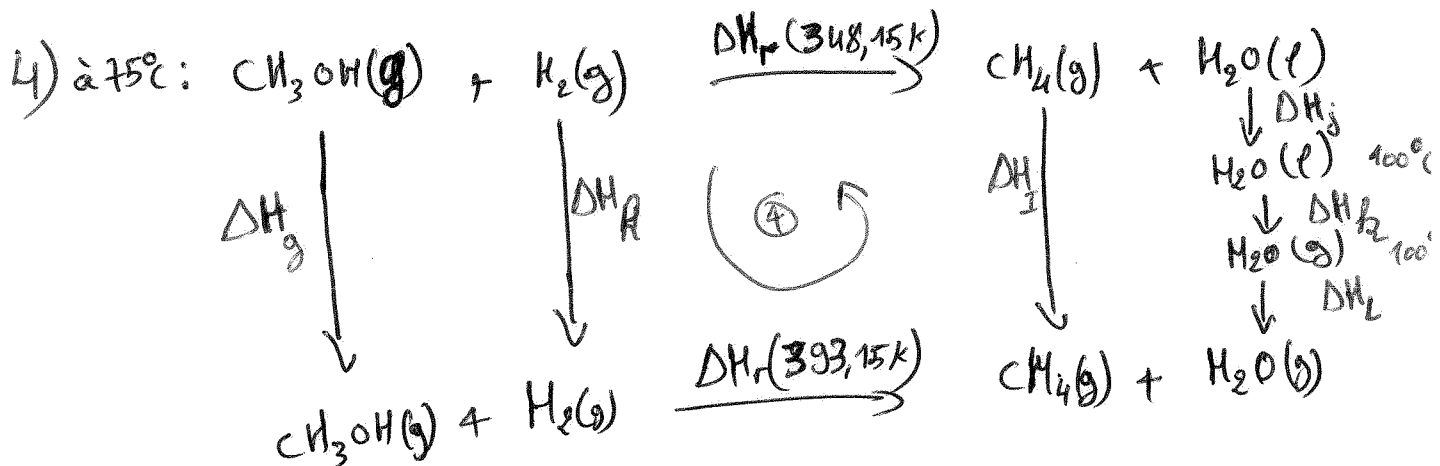
+CLUB NAJAH+
UCD.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

donc on choisit un sens pour calculer $\Delta H_r(348,15\text{ K})$

$$\Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ + \Delta H_d^\circ + \Delta H_r(348,15\text{ K}) - \Delta H_e - \Delta H_f - \Delta H_r(298,15\text{ K}) = 0$$

donc $\Delta H_r(348,15) = \Delta H_r(298,15\text{ K}) + \Delta H_e + \Delta H_f - \Delta H_a - \Delta H_b - \Delta H_c - \Delta H_d$

$$\Delta H_5^\circ = \Delta H_r(348,15) = -168,545 \text{ KJ/mole}$$



$$\Delta H_g = \int_{348,15}^{393,15} c_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) dT = 2407,5 \text{ J/mole} = 2,407 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_R = \int_{248,15}^{393,15} c_p(\text{H}_2, g) dT = 1251 \text{ J/mole} = 1,251 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_I = \int_{348,15}^{393,15} c_p(\text{CH}_4, g) dT = 1588,5 \text{ J/mole} = 1,588 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_j = \int_{318,15}^{348,15} c_p(\text{H}_2\text{O}, l) dT = 1880 \text{ J/mole} = 1,88 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_k = \Delta H_v(\text{H}_2\text{O}, l) = 44 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H_L = \int_{373,15}^{393,15} c_p(\text{H}_2\text{O}, g) dT = 556 \text{ J/mole} = 0,556 \text{ KJ/mole}$$

de la même en prend un sens

$$\Delta H_g + \Delta H_R + \Delta H_r(393,15K) - \Delta H_I - \Delta H_R - \Delta H_J - \Delta H_L - \Delta H_r(348,15) = 0$$

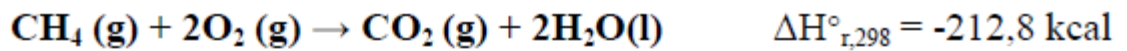
$$\Delta H_r(393,15K) = \Delta H_I + \Delta H_R + \Delta H_J + \Delta H_L + \Delta H(348,15K) - \Delta H_g - \Delta H_R$$

$$\Delta H_r(393,15K) = \Delta H_f^\circ(120^\circ\text{C}) = -124,179 \text{ KJ/mol}$$

③ fait attention à l'unité !!!

CLUB NAJAH
UCC.FS.ELJADIDA
LE PRÉSIDENT

Exercice I.



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_f \Delta h_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_r \Delta h_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_1^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_2^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

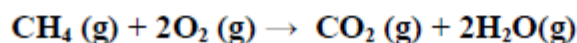
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

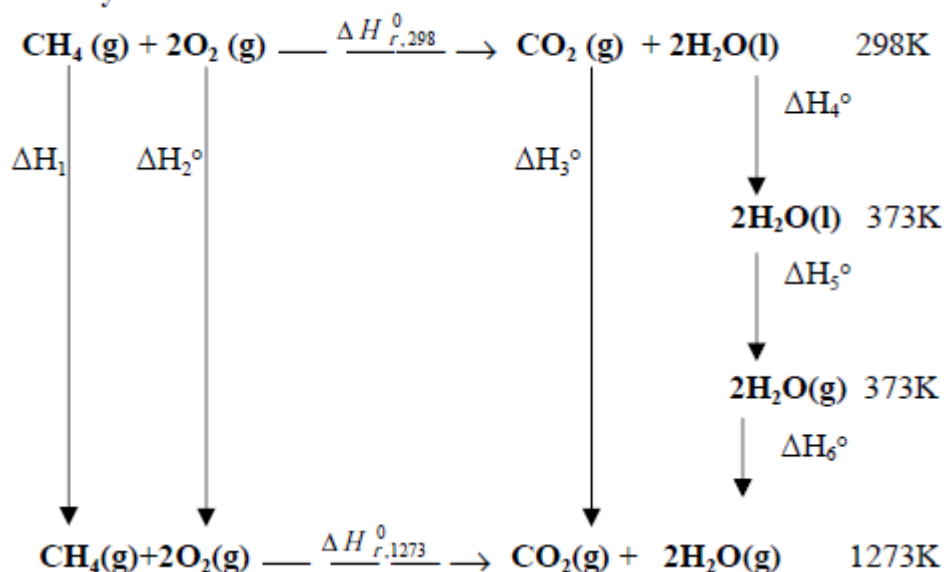
$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



$$\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{r,1273} - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_{298} = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^\circ_3 = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{373} 2[C_p(\text{HO}_2, \text{l})] dT$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2 \cdot 18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_5 = 2\Delta h_v^\circ(\text{HO}_2, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_6 = \int_{373}^{1273} 2[C_p(\text{HO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^\circ_6 = 2 \cdot 9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = \Delta H^\circ_{r,298} + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h^\circ_{vap,373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_p dT$$

$$\text{Où } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

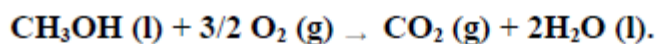
$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C'_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal.}$$

Exercice 2



$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ}$ car la chaleur est libérée ($\Delta H_{r,298}^\circ < 0$)

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O,l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

On trouve $\Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT$$

$$\Delta H_4^0 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT$$

$$\Delta H_5^0 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2 C_p(H_2O, l) dT$$

$$\Delta H_6^0 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \Delta h_{\text{vap}, 373}^0 (H_2O, l)$$

$$\Delta H_7^0 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2 C_p(H_2O, g) dT$$

$$\Delta H_8^0 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors $\Delta H_{r, 400}^0 = -667420,45J = -667,42kJ$