

**Filière : SMPC (S1)      Session de janvier : 8/01/2019**

## Exercice 1

On plonge un **bloc de plomb** de masse  $m_1 = 145 \text{ g}$  à la température  $T_1 = 62^\circ\text{C}$  dans un calorimètre de capacité calorifique  $C_{\text{cal}} = 105 \text{ J.K}^{-1}$  contenant une masse  $m_2 = 175 \text{ g}$  d'eau. Le système (calorimètre + eau) est à la température  $T_2 = 16^\circ\text{C}$ . Il s'est établi un équilibre à la température  $T_{\text{eq}} = 17^\circ\text{C}$ . Le système global (calorimètre + eau + bloc de plomb) est isolé.

1- Donner l'expression de la quantité de chaleur cédée  $Q_1$  par le **bloc de plomb**.

$$Q_1 = (C_{ph} \times 145) (T_e - T_1)$$

2- Donner l'expression de la quantité de chaleur reçue  $Q_2$  par le système (calorimètre + eau).

$$Q_2 = (C_{cal} + (C_{eau} \times 175)) (T_e - T_2)$$

3- Calculer la capacité calorifique massique du plomb  $C_{pb}$ . On donne :  $C_{eau} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$Q_1 = -Q_2$$

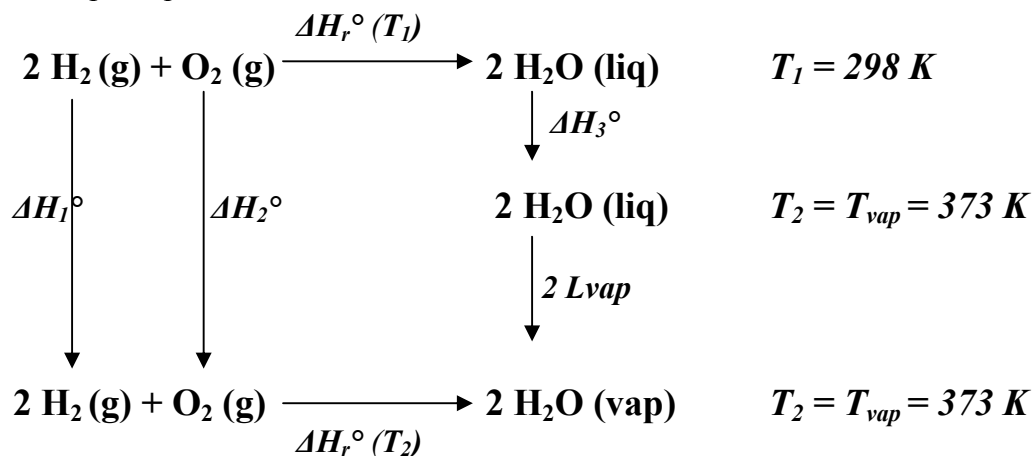
$$C_{pb} = - Q_2 / 145 (T_e - T_1) = - 836,5 / (145 \times (17 - 62))$$

$$C_{ph} = 0,128 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

## Exercice 2

Soit la réaction chimique suivante :  $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$

Calculer la variation d'enthalpie de cette réaction  $\Delta H_r^\circ$  à  $T_2 = T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$  et sous pression atmosphérique.



$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ (T_2) &= \Delta H_r^\circ (T_1) + 2 L_{\text{vap}} + \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ \\ \Delta H_r^\circ (T_2) &= \Delta H_r^\circ (T_1) + 2 L_{\text{vap}} + [(2C_{p\text{H}_2\text{O(l)}} - 2C_{p\text{H}_2} - C_{p\text{O}_2}) * (373-298)] \\ \Delta H_r^\circ (T_2) &= -572 + (2.41) + [(2 * 75 - 2 * 29 - 35) * (373-298) 10^{-3}] \\ \Delta H_r^\circ (T_2) &= -485,725 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

## Problème

Soit la réaction de dissociation de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (g) en phase gazeuse suivante :



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

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

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = \Delta_f H^\circ \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \Delta_f H^\circ \text{H}_2 - \Delta_f H^\circ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$$

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = -218 + 0 + 273$$

$$\Delta H_r^\circ (T_1) = 55 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = S^\circ \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + S^\circ \text{H}_2 - S^\circ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$$

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = 295 + 130 - 309$$

$$\Delta S_r^\circ (T_1) = 116 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

$$\Delta G_r^\circ (T_1) = 55 - (298 \times 0,116)$$

$$\Delta G_r^\circ (T_1) = 20,432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- Le système constitué des espèces chimiques  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  et  $\text{H}_2$ , est dans un état d'équilibre à la température  $T$ . On donne  $\Delta H_r > 0$ . En justifiant vos réponses, dire comment ce système évolue lorsqu'on fait les perturbations suivantes :

a- On augmente la température, à pression constante.

**Si on augmente la température, le système évolue dans le sens où la réaction sera endothermique. Donc dans le sens direct (sens 1)**

b- On augmente la pression totale, à température constante.

**Si on augmente la pression, le système évolue dans le sens de diminution de nombre de moles de gaz. Càd le sens indirecte (sens 2)**

3- A la température  $T_2 = 500\text{K}$  et à  $P = 1\text{atm}$ , calculer :

a- L'enthalpie standard de la réaction  $\Delta H^\circ_r(T_2)$ .

$$\Delta H^\circ_r(T_2) = \Delta H^\circ_r(T_1) + \int \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum \nu_i C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = 75 + 29 - 89 = 15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_r(T_2) = \Delta H^\circ_r(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H^\circ_r(T_2) = 55 + 0,015 (500 - 298)$$

$$\Delta H^\circ_r(T_2) = 58 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b- L'entropie standard de la réaction  $\Delta S^\circ_r(T_2)$

$$\Delta S^\circ_r(T_2) = \Delta S^\circ_r(T_1) + \int \Delta C_p dT/T$$

$$\Delta S^\circ_r(T_2) = \Delta S^\circ_r(T_1) + (\Delta C_p * \ln T_2/T_1)$$

$$\Delta S^\circ_r(T_2) = 116 + (15 * \ln 500/298)$$

$$\Delta S^\circ_r(T_2) = 123,76 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

c- L'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G^\circ_r(T_2)$ .

$$\Delta G^\circ_r(T_2) = \Delta H^\circ_r(T_2) - T_2 \times \Delta S^\circ_r(T_2)$$

$$\Delta G^\circ_r(T_2) = 58 - (500 \times 0,123)$$

$$\Delta G^\circ_r(T_2) = -3,5 \text{ kJ.mol}^{-1} = -3500 \text{ J.mol}^{-1}$$

d- La constante de l'équilibre  $K_p(T_2 = 500\text{K})$ .

$$K_p(T_2 = 500\text{K}) = \exp^{-\Delta G^\circ_r / RT}$$

$$K_p(T_2 = 500\text{K}) = \exp^{3500 / 8,31 \times 500}$$

$$K_p(T_2 = 500\text{K}) = 2,32$$

4- Comparer les deux valeurs trouvées de l'enthalpie libre à  $T_1 = 298\text{K}$  et à  $T_2 = 500\text{K}$ . Conclure.

$\Delta G^\circ_r(T_1) > 0$  donc la réaction est impossible à  $T_1 = 298\text{K}$  alors qu'à  $T_2 = 500\text{K}$  la réaction devient possible puisque  $\Delta G^\circ_r(T_2) < 0$

5- Dans un récipient initialement vide, on introduit 2 moles de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{g})$ . Il s'établit, à la température  $T = 600\text{K}$  et sous une pression totale  $P_{\text{eq}}$ , un équilibre entre  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{g})$  et  $\text{H}_2(\text{g})$ . Le coefficient de dissociation de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  à l'équilibre vaut  $\alpha = 0,8$ .

a- Calculer la variance  $v$  de ce système à l'équilibre.

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

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

$$v = 2 \quad \text{système bivariant}$$

b- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$  en fonction de  $\alpha$  et  $P_{\text{eq}}$ .

|                 | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{O (g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ |                 |                 | $n_T$               |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|---------------------|
| $t_0$           | 2   | 0               | 0               | 2                   |
| $t_{\text{eq}}$ | $2 - x_{\text{eq}}$   | $x_{\text{eq}}$ | $x_{\text{eq}}$ | $2 + x_{\text{eq}}$ |
| $t_{\text{eq}}$ | $2(1-\alpha)$   | $2\alpha$       | $2\alpha$       | $2(1+\alpha)$       |

Avec  $\alpha = x_{\text{eq}} / 2$

$$K_p (T= 600 \text{ K}) = \frac{2\alpha * 2\alpha}{2(1-\alpha)*2(1+\alpha)} P_{\text{eq}} = \frac{4\alpha^2}{4(1-\alpha^2)} P_{\text{eq}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{\text{eq}}$$

c- Calculer la valeur de la pression totale  $P_{\text{eq}}$  à  $T = 600 \text{ K}$ , sachant que la constante d'équilibre vaut  $K_p (T= 600 \text{ K}) = 27$ .

$$K_p (T= 600 \text{ K}) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{\text{eq}}$$

$$P_{\text{eq}} = K_p * \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = 27 * [(1-0,8^2) / 0,8^2]$$

$$P_{\text{eq}} = 15,18 \text{ atm}$$