

Nom et Prénom :

N° Examen :

CNE :

Coruccion et Barrene

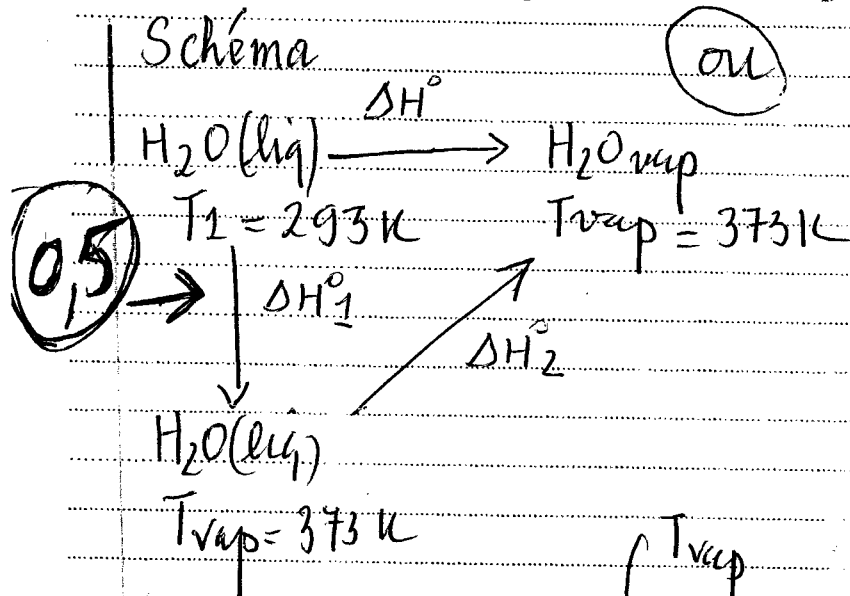
I- Cours : (5 points)

On chauffe à pression atmosphérique, 2 moles d' H_2O (liq) de $T_1 = 293 \text{ K}$ jusqu'à vaporisation totale à $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$. Calculer ΔH° , ΔU° et ΔS° relatives à cette transformation.

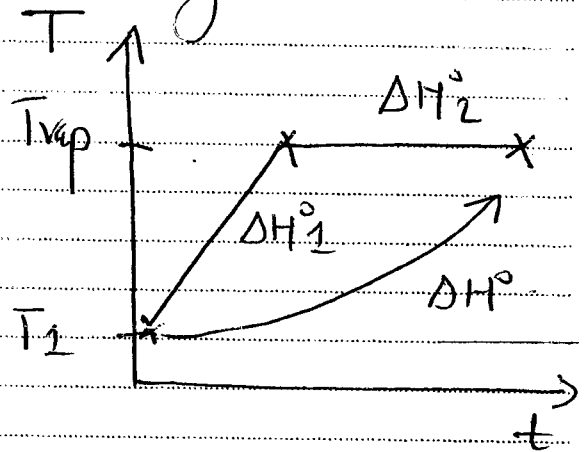
On donne:

$L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 41000 \text{ J.mole}^{-1}$ à $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}; \text{liq}) = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Schéma



Diagramme



$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_{\text{vap}}} n C_p(l) dT + \Delta H_{\text{vap}}^\circ = n C_p(l) (T_{\text{vap}} - T_1) + n L_v$$

1,5

$$\Delta H^\circ = 2 \times 75 \times (373 - 293) + 2 \times 41000 = 94000 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta U^\circ &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta H_1 + \Delta U_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{vap}}^\circ - \Delta(PV) \\ \Delta U^\circ &= \Delta H_1 + n L_{\text{vap}} - P(V_g - V_l) = \Delta H_1 + n L_{\text{vap}} - P V_g \\ \Delta U^\circ &= \Delta H^\circ - 2 R T_{\text{vap}} \end{aligned}$$

1,5

$$\Delta U^\circ = 94000 - 2 \times 8,31 \times 373 = 87800,7 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_{\text{vap}}} n C_p(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_{\text{vap}}}$$

$$\Delta S^\circ = n C_p \ln \left(\frac{T_{\text{vap}}}{T_1} \right) + \frac{n L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times 75 \times \ln \left(\frac{373}{293} \right) + \frac{2 \times 41000}{373} = 256 \text{ J K}^{-1}$$

15

II- Problème: (15 points)

Soit la réaction chimique suivante: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

On suppose que les gaz sont parfaits avec $R = 8,31 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Données thermochimiques suivantes à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$

Molécule	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ. mole}^{-1})$	-130	+36	-92
$S^\circ (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1})$	308	264	187
$C_p (\text{J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	79	54	29

1- Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes relatives à cette réaction à $T_1 = 298 \text{ K}$:

a- la variation d'enthalpie ΔH°_r

La loi de HESS

0,5 $\Delta H^\circ_r = \Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{g}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, \text{g})$

0,5 $\Delta H^\circ_r = -92 + 36 - (-130) = 74 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$
endothermique

b- la variation d'entropie ΔS°_r

0,5 $\Delta S^\circ_r = S^\circ(\text{HCl}, \text{g}) + S^\circ(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, \text{g}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, \text{g})$

$\Delta S^\circ_r = 187 + 264 - 308 = 143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0$

0,5 $\Delta S^\circ_r > 0 \Rightarrow$ désordre augmente

0,5 c- la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ_r \rightarrow \Delta G^\circ_r(T) = \Delta H^\circ_r(T) - T \Delta S^\circ_r(T)$

0,5 $T = 298 \text{ K} \Rightarrow \Delta G^\circ_r(298 \text{ K}) = 74 - 298 \times 0,143$

0,5 $\Delta G^\circ_r(T = 298 \text{ K}) = 31,4 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

non spontanée à $T_1 = 298 \text{ K}$

2- Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes relatives à cette réaction à $T_2 = 573 \text{ K}$:

a- la variation d'enthalpie ΔH_r° . la loi de Kirchhoff

$$\rightarrow \Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3 \text{ pt})$$

$$\rightarrow \Delta C_p = C_p(\text{HCl}, g) + C_p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, g) - C_p(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, l)$$

$$= 29 + 54 - 79 = 4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{ou } 4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\rightarrow \Delta H_r(T_2 = 573 \text{ K}) = \Delta H_r(T_1 = 298 \text{ K}) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$= 74 + 4 \cdot 10^{-3} (573 - 298)$$

$$\rightarrow \Delta H_r(573 \text{ K}) = 75,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b- la variation d'enthalpie libre ΔG_r° , sachant que $\Delta S_r^\circ(T_2 = 573 \text{ K}) = + 146 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

$$\Delta G_r(T_2) = \Delta H_r(T_2) - T_2 \Delta S_r(T_2) \quad (1)$$

$$\Delta G_r(T_2) = 75,1 - (573 \times 0,146) = -8,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r(T_2 = 573 \text{ K}) < 0 \Rightarrow \text{spontanée à } T_2$$

3- Que peut-on conclure à partir des deux valeurs de ΔG_r° à $T_1 = 298 \text{ K}$ et à $T_2 = 573 \text{ K}$.

Cette réaction de décomposition de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(g)$

① est spontanée à $T_2 = 573 \text{ K}$ (haute température);
par contre, elle est impossible à basse température

($T_1 = 298 \text{ K}$). A basse température $\Delta H_r^\circ > T \Delta S_r^\circ$ et à haute température $T \Delta S_r^\circ > \Delta H_r^\circ$

4- Dans un récipient maintenu à $T = 523 \text{ K}$ et où la pression P est maintenue constante égale à 1 atm , on introduit initialement 1 mole de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(g)$, sachant que $\Delta G_r^\circ(523 \text{ K}) = -1,80 \text{ kJ/mole}$

a- Calculer la constante d'équilibre $K_p(523 \text{ K})$.

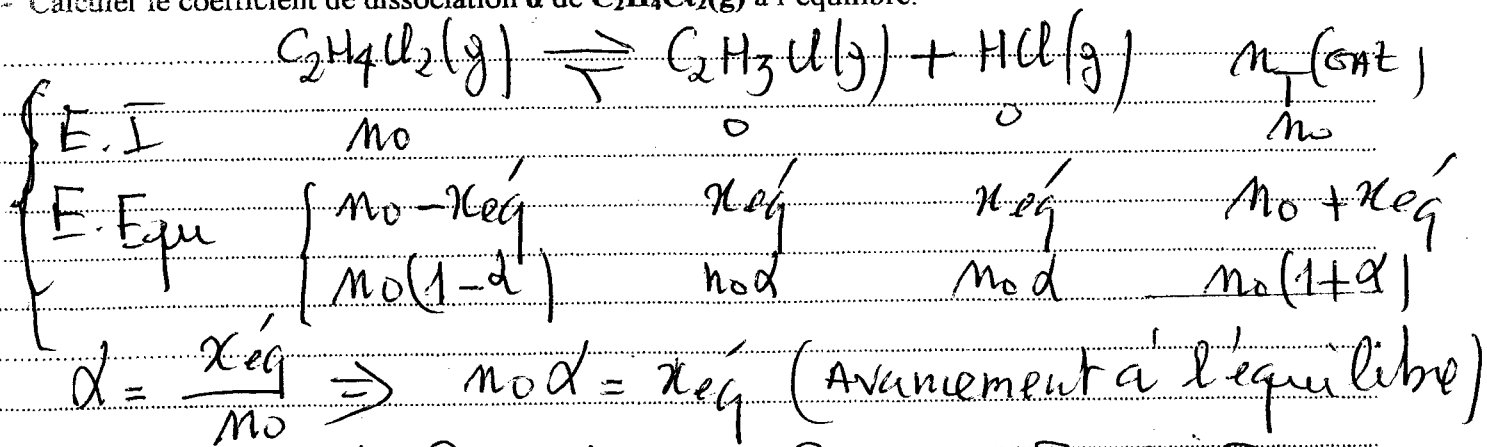
$$\text{on a } \Delta G_r(T) = \Delta G_r^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}} \right)$$

$$(1,5) \text{ à l'équilibre } \Delta G_r = 0 \text{ et } \frac{P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}} = K_p$$

$$\rightarrow \Delta G_r(T) + RT \ln K_p = 0 \Rightarrow K_p = \exp \left(\frac{-\Delta G_r^\circ(T)}{RT} \right)$$

$$\rightarrow K_p = \exp \left(\frac{1800}{8,31 \times 523} \right) = 1,5 ; K_p = 1,5$$

b- Calculer le coefficient de dissociation α de $C_2H_4Cl_2(g)$ à l'équilibre.



Les pressions partielles $P_i = X_i P = \frac{n_i}{n_T} P$

$\rightarrow P_{HCl} = P_{C_2H_3Cl} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P$ et $P_{C_2H_4Cl_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$

$\rightarrow K_p = \left(\frac{P_{HCl} \cdot P_{C_2H_3Cl}}{P_{C_2H_4Cl_2}} \right)_{eq} = \frac{\frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^2} P^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$

(Car $(1-\alpha)/(1+\alpha) = 1-\alpha^2$)

$(1-\alpha^2) K_p = \alpha^2 P \Rightarrow \alpha^2 (P + K_p) = K_p$

$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}}$

$\Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,5}{2,5}} = 0,77$

$\frac{4}{1} P$

c- A température constante, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur cet équilibre ? Justifier votre réponse.

La pression totale est un facteur d'équilibre car

$\Delta n(gaz) = 2 - 1 = 1 \neq 0$. Si la pression augmente

① l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses, donc le sens (2).