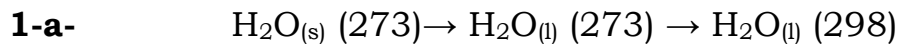


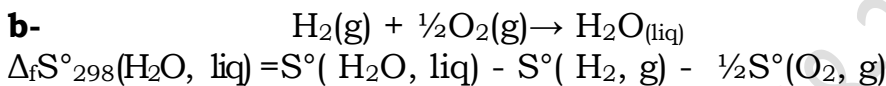
Filière SMP/SMC - S2  
Thermochimie Série 3  
Corrigé

**Exercice 1**

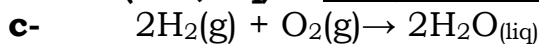


$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = S_{273}^0(\text{H}_2\text{O}, s) + \frac{\Delta_{\text{fus}}H^0(\text{H}_2\text{O}, s)}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{298} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, l)}{T} dT$$

**$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 69,75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**



**$\Delta_f S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -163,35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**

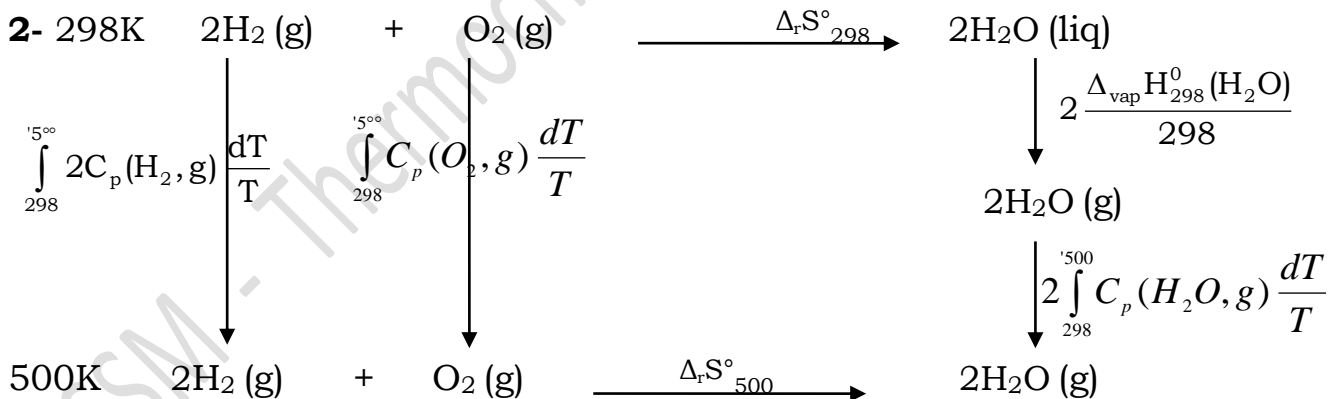


$\Delta_r S_{298}^0 = 2\Delta_f S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -326,70 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ou  $\Delta_r S_{298}^0 = 2S^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) - 2S^0(\text{H}_2, g) - S^0(\text{O}_2, g)$

**$\Delta_r S_{298}^0 = -326,70 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**

$\Delta S_{\text{sys.}298\text{K}}^0 = \xi \cdot \Delta_r S_{298}^0$  ;  **$\xi = 0,25\text{mol}$**  ;  **$\Delta S_{\text{sys.}298\text{K}}^0 = -81,68 \text{ J.K}^{-1}$**



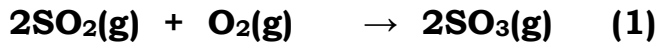
$$\Delta_r S_{500}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{2C_p(\text{H}_2\text{O}, g) - 2C_p(\text{H}_2, g) - C_p(\text{O}_2, g)}{T} dT + 2 \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})}{298}$$

**$\Delta_r S_{298}^0 = -188,78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**

$\Delta S_{\text{sys.}500\text{K}}^0 = \xi \cdot \Delta_r S_{500}^0$  ;  **$\xi = 0,25\text{mol}$**  ;  **$\Delta S_{\text{sys.}500\text{K}}^0 = -47,20 \text{ J.K}^{-1}$**

## Exercice 2

1- et 2-



$$\Delta_r H^\circ(1) = 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ(1) = -197,8 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \text{ : réaction exothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = 2S^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - 2S^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = -188 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} < 0 \text{ : diminution du désordre}$$



$$\Delta_r H^\circ(2) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\circ(2) = 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0 \text{ : réaction endothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ(2) = S^\circ(\text{CO}, \text{g}) + 3S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\circ(2) = 214,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ : } \Delta_r S^\circ(2) > 0 \text{ : augmentation du désordre}$$

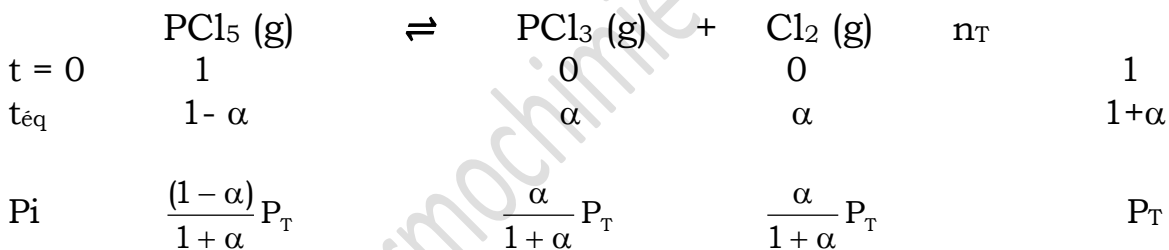
3 - Condition de spontanéité :  $\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ / T$  ou  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0$

$$\Delta_r G^\circ(1) = -141,77 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \text{ réaction spontanée à } T=298\text{K et } P=1\text{bar}$$

$$\Delta_r G^\circ(2) = 142,09 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0 \text{ réaction non spontanée à } T = 298\text{K et } P=1\text{bar}$$

4- La réaction (2) est spontanée pour  $T > 959,5\text{K}$ .

## Exercice 3



$$1- K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$$

$$2- P_T V = n_T RT \longrightarrow P_T = (1 + \alpha) \frac{RT}{V} = 1 \text{atm avec } \alpha = 0,5$$

$$3- K_p = 0,33$$

$$4- M_{\text{air}} = \sum x_i \cdot M_i = x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}}$$

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{\sum x_i \cdot M_i}{M_{\text{air}}} = \frac{x_{\text{PCl}_5} \cdot M_{\text{PCl}_5} + x_{\text{PCl}_3} \cdot M_{\text{PCl}_3} + x_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{air}}} = 4,74$$

### Exercice 4

- 1-  $\Delta_r H^\circ_{298} = 3\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{SiHCl}_3, \text{g}) = \mathbf{212,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$   
 $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$  : la réaction est endothermique

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 3S^\circ_{298}(\text{HCl}, \text{g}) + S^\circ_{298}(\text{Si}, \text{s}) - S^\circ_{298}(\text{SiHCl}_3, \text{g}) - S^\circ_{298}(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \mathbf{141 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$\Delta_r S^\circ_{298} > 0$  : l'état final est plus désordonné que l'état initial (on a augmentation du désordre). En effet  $\Delta_r \nu_g = 1 > 0$  : augmentation du nombre de moles de gaz.

2-a)  $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$

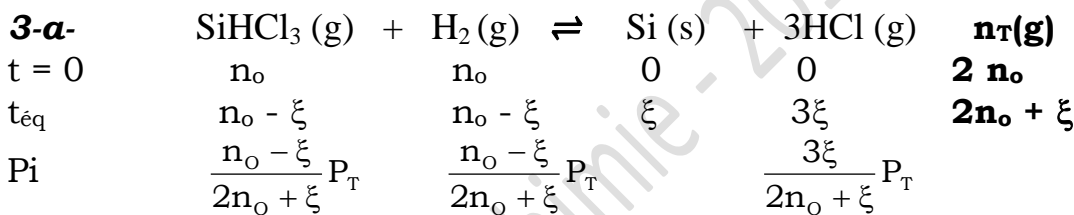
$\Delta_r H^\circ_T \approx \Delta_r H^\circ_{298}$  et  $\Delta_r S^\circ_T \approx \Delta_r S^\circ_{298}$  car  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont supposées indépendantes de T.

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} \quad \Delta_r G^\circ_T(\text{kJ.mol}^{-1}) = 212,8 - 141.10^{-3} \cdot T$$

$$\rightarrow \Delta_r G^\circ_{1200} = \mathbf{43,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

2-b- A l'équilibre :  $\Delta_r G^\circ_T = -RT \cdot \ln K_{p_T}$  donc  $K_{p_T} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$

T = 1200 K et  $\Delta_r G^\circ_{1200} = 43,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  donc  **$K_p = 0,0126$**



$$P_T = P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{SiHCl}_3}$$

Le mélange est stœchiométrique  $\rightarrow$  d'après le tableau d'avancement on a :

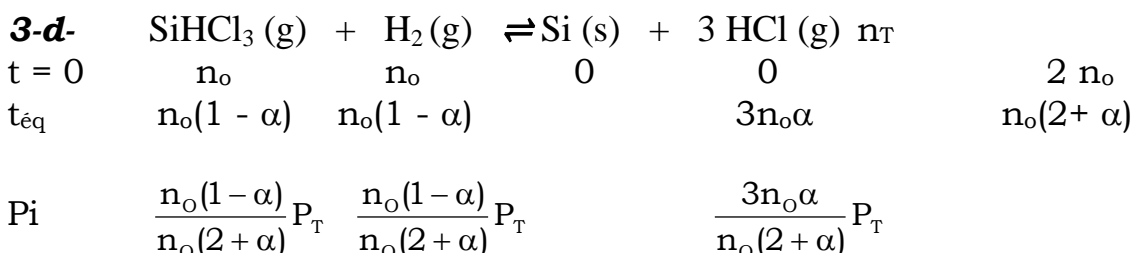
$$P_{\text{SiHCl}_3} = P_{\text{H}_2}$$

On a  $P_T = P_{\text{SiHCl}_3} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}} = P_T = 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HCl}}$  donc  $P_{\text{HCl}} = P_T - 2P_{\text{H}_2}$

3-b - Expression de  $K_p$  : 
$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{SiHCl}_3}} = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{(P_T - 2P_{\text{H}_2})^3}{P_{\text{H}_2}^2}$$

3-c- 
$$K_p = \frac{(P_T - 2P_{\text{H}_2})^3}{P_{\text{H}_2}^2} \rightarrow P_T = [K_p \cdot P_{\text{H}_2}^2]^{1/3} + 2P_{\text{H}_2}$$

$P_{\text{H}_2} = 0,43 \text{ bar}$  et  $K_p = 0,0126$  donc  **$P_T = 0,997 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$**



$$P_{H_2} = \frac{(1-\alpha)}{(2+\alpha)} P_T \rightarrow \alpha = \frac{P_T - 2P_{H_2}}{P_T + P_{H_2}} \quad \alpha = 0,098$$

**3-e-**

$$P_T = 2P_{H_2} + P_{HCl} \rightarrow P_{HCl} = P_T - 2P_{H_2} \quad \mathbf{P_{HCl} = 0,14 \text{ bar}}$$

**Ou**

$$P_{HCl} = \frac{3\alpha}{2+\alpha} P_T$$

### Exercice 5

**1-** Variance :  $V = N - r - m + p - \varphi$

$$N = 2 ; r = 1$$

$$m = 0$$

$$p = 2 \text{ (P et T)}$$

$$\varphi = 1$$

$$V = 2 - 1 - 0 + 2 - 1$$

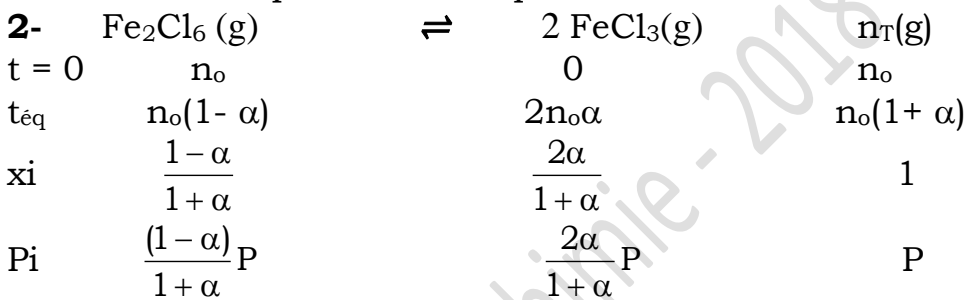
$$V = F - R$$

$$F = 4 : T, P_T, P(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) \text{ et } P(\text{FeCl}_3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R = 2 : K_p = f(T) \text{ et } P = \sum P_i \\ V = 4 - 2 \end{array} \right.$$

$$\mathbf{V = 2}$$

Le système est bivariant : On peut donc choisir simultanément deux facteurs de l'équilibre sans que ce dernier ne soit détruit.



**3-**  $d = \frac{M_{\text{mél}}}{M_{\text{air}}}$  avec  $M_{\text{mél}} = \sum x_i \cdot M_i = \frac{2\alpha}{1+\alpha} M_{\text{FeCl}_3} + \frac{(1-\alpha)}{1+\alpha} M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{(1+\alpha)}$

$$\rightarrow d = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{(1+\alpha)M_{\text{air}}} \rightarrow d = \frac{11,19}{(1+\alpha)}$$

**ou**

$$d = \frac{M_{\text{mél}}}{M_{\text{air}}} = \frac{\sum x_i \cdot M_i}{M_{\text{air}}} = \frac{x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} + x_{\text{FeCl}_3} M_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{air}}}$$

$$\rightarrow d = \frac{\frac{2\alpha}{1+\alpha} M_{\text{FeCl}_3} + \frac{(1-\alpha)}{1+\alpha} M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{M_{\text{air}}} = \frac{2\alpha M_{\text{FeCl}_3} + (1-\alpha) M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{(1+\alpha)M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{(1+\alpha)M_{\text{air}}} \rightarrow d = \frac{11,19}{(1+\alpha)}$$

**4-a-**  $K_p = \frac{P_{\text{FeCl}_3}^2}{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$

**4-b-**

$$\alpha = \frac{11,19}{d} - 1$$

$$\alpha = 0,0697 \approx 0,07$$

$$K_p = 1,97 \cdot 10^{-2}$$

5- A l'équilibre on  $\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_{p_T}$  ou  $\Delta_r G_{700}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 700 \cdot \Delta_r S_{298}^0$   
 $\Delta_r G_{700}^0 = 22,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou  $\Delta_r G_{700}^0 = 22,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^0 > 0$  : la réaction est non spontanée dans les conditions standard à  $T=700\text{K}$

6-a- D'après la relation de Van'tHoff :  $\frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \rightarrow \Delta_r H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$

$$\Delta_r H^0 = 82,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{ou} \quad \Delta_r H^0 = 82,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^0 > 0$  : la réaction est endothermique.

6-b-  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$   $\Delta_r S_{298}^0 = \frac{\Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r G_{700}^0}{700}$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 84,94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{ou} \quad \Delta_r S_{298}^0 = 84,64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^0 > 0$  : augmentation du désordre. En effet  $\Delta_r v_g = 1 > 0$  : augmentation du nombre de moles gazeuses.

7- Calculons les fractions molaires puis les pressions partielles des constituants du système à l'instant  $t = 0$

	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \text{ (g)}$	$\rightleftharpoons 2 \text{ FeCl}_3 \text{ (g)}$	$n_T \text{ (g)}$
ni à $t = 0$	1	1	2
xi à $t = 0$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
Pi à $t = 0$	$\frac{1}{2}P$	$\frac{1}{2}P$	P

Calculons le quotient réactionnel à  $t = 0$

$$Q_r = \frac{P^2(\text{FeCl}_3)_{t=0}}{P(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_{t=0}} = \frac{\frac{P^2}{4}}{\frac{P}{2}} = \frac{P}{2}$$

$Q_r = 0,5$   $Q_r \neq K_{p_1} \Rightarrow$  Le système n'est pas en équilibre.

$Q_r > K_{p_1} \Rightarrow$  c'est la réaction (2) qui a lieu (le système évolue dans le sens inverse (sens 2)).

8- a- D'après le principe de Le Chatelier, si on augmente la pression à température constante, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses, c'est le sens 2 (sens inverse).

**Ou encore**  $K_p = K_x(P_T)^{\Delta_r v_g}$  est constante à T constante et comme  $\Delta_r v_g > 0$ , si  $P_T$  augmente,  $(P_T)^{\Delta_r v_g}$  augmente aussi, alors  $K_x$  doit diminuer pour avoir  $K_p$  constante. L'équilibre se déplace dans le sens (2) (sens inverse).

**8-b-** D'après le principe de Le Chatelier, si on augmente la température à pression constante, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique. C'est le sens (1) car  $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$

**Ou encore :**  $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$  et  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$

$\Rightarrow$  si T augmente alors  $K_p$  augmente  $\Rightarrow$  L'équilibre se déplace dans le sens (1)

### Exercice I

#### 1-a

$Q_1$  : quantité de chaleur libérée par le bloc de fer

$Q_2$  : quantité de chaleur absorbée par le méthanol

On supposera que le système est isolé :  $Q_1 + Q_2 = 0$

$$Q_1 = n_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot (T_f - T_1) = n_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Fe}} \cdot (T_f - T_1) = \left(\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}\right) C_{\text{Fe}} \cdot (T_f - T_1)$$

$$Q_2 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_f - T_2) = \left(\frac{\rho \cdot V}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}\right) \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (T_f - T_2)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{OH, liq}} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{Fe}} (T_f - T_1)}{\rho \cdot V \cdot M_{\text{Fe}} \cdot (T_2 - T_f)} \rightarrow \underline{C_{(\text{CH}_3\text{OH, liq})} = 82,68 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

**b-** Variation de l'entropie du système : (bloc de Fer + methanol)

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{(\text{Fe})} + \Delta S^\circ_{(\text{CH}_3\text{OH})}$$

$$\Delta S^\circ = \int_{573}^{320} n_{\text{Fe}} C_p(\text{Fe, s}) \frac{dT}{T} + \int_{298}^{332} n_{\text{CH}_3\text{OH}} C_p(\text{CH}_3\text{OH, liq}) \frac{dT}{T}$$

$$= \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot C_p(\text{Fe, s}) \cdot \text{Ln} \frac{320}{573} + \frac{\rho \cdot V}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot C_p(\text{CHOH, liq}) \cdot \text{Ln} \frac{320}{298}$$

$$\underline{\Delta S^\circ = 21,21 \text{ J.K}^{-1}}$$

#### 2-

$$S_{350}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{338} C_p(\text{CH}_3\text{OH, liq}) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{338}^0(\text{CH}_3\text{OH, liq})}{T_{\text{vap}}} + \int_{338}^{350} C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{338}^0(\text{CH}_3\text{OH, liq}) = T_{\text{vap}} \left[ S_{350}^0 - S_{298}^0 - \int_{298}^{338} C_p(\text{CH}_3\text{OH, liq}) \frac{dT}{T} - \int_{338}^{350} C_p(\text{CH}_3\text{OH, g}) \frac{dT}{T} \right]$$

$$\underline{\Delta_{\text{vap}} H_{338}^0(\text{CH}_3\text{OH, liq}) = 37,97 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$