

Exercice 1: (9)

1) loi de Hess: $\Delta H_{298}^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta H_f^{\circ}(\text{HCl})$ (0,5)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2(-241,8) - 4(-92,3) = -144,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (0,5)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2S_{\text{Cl}_2}^{\circ} - 4S_{\text{HCl}}^{\circ} - S_{\text{O}_2}^{\circ}$$
 (0,5)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2(188,8) + 2(223,1) - 4(186,9) - (205,2)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -129 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (0,5)

2) $K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right)$ (0,5)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$
 (0,5)

$$\Delta G^{\circ} = -144,4 - (298)(-0,129)$$

$$\Delta G^{\circ} = -75,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 (0,5)

$$K_p = 2,057 \cdot 10^{13}$$
 (0,5)

3). Influence de la température



$\Delta H^{\circ} < 0$: la réaction est exothermique, l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique pour absorber la chaleur. (0,5)

(0,5) Si T augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2
Si T diminue " " " sens 1

• Influence de la pression:

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la formation du plus petit nombre de moles d'espèces gazeuse. (0,5)

(0,5) Si P augmente l'équilibre se déplace dans le sens 1

Si P diminue " " " sens 2.

4) loi de Kirchhoff: $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ (T - 298)$ (0,5)

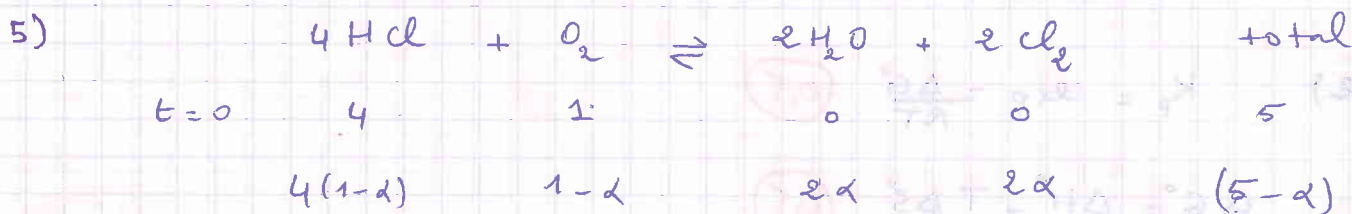
$$\Delta C_p^\circ = 2C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2C_p^\circ(\text{Cl}_2) - 4C_p^\circ(\text{HCl}) - C_p^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p^\circ = 2(33,6) + 2(33,9) - 4(29,1) - (29,4)$$

$$\Delta C_p^\circ = -10,08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,5)$$

$$\Delta H_{923}^\circ = -114,4 + (-10,08 \cdot 10^{-3})(923 - 298)$$

$$\Delta H_{923}^\circ = -120,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

$$x_{\text{HCl}} = \frac{4(1-\alpha)}{5-\alpha}, \quad x_{\text{O}_2} = \frac{1-\alpha}{5-\alpha}, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\alpha}{5-\alpha} = x_{\text{Cl}_2}$$

On remplace $P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P$, $P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P$, $P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} P$

$$P_{\text{HCl}} = x_{\text{HCl}} P$$

On trouve $K_p = \frac{\alpha^4(5-\alpha)}{16(1-\alpha)^5} \times \frac{1}{P}$

$$P = \frac{\alpha^4(5-\alpha)}{16(1-\alpha)^5} \times \frac{1}{K_p}$$

$$P = 88,51 \text{ bar.} \quad (0,5)$$

6) $P_{\text{HCl}} = 24,7 \text{ bar}$

$P_{\text{O}_2} = 6,17 \text{ bar}$

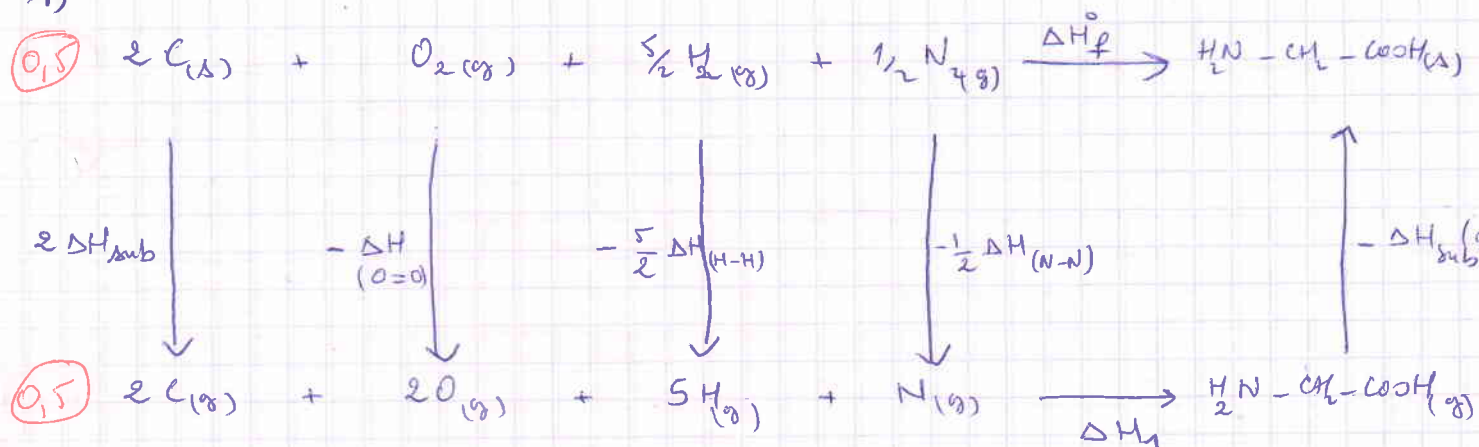
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 28,81 \text{ bar}$

$P_{\text{Cl}_2} = 28,81 \text{ bar.}$

(1)

Exercice 2: (4,5)

1)



$$\Delta H_1 = 2\Delta H_{N-H} + 2\Delta H_{C-H} + \Delta H_{O-H} + \Delta H_{C-N} + \Delta H_{C-C} + \Delta H_{C-O} + \Delta H_{C=O}$$

$$\Delta H_f^\circ = 2\Delta H_{sub}(C) - \Delta H_{(O=O)} - \frac{5}{2}\Delta H_{(H-H)} - \frac{1}{2}\Delta H_{(N-N)} + \Delta H_1 - \Delta H_{sub}(gly)$$

$$\Delta H_f = 2\Delta H_{sub}(C) - \Delta H_{O=O} - \frac{5}{2}\Delta H_{H-H} - \frac{1}{2}\Delta H_{N-N} + 2\Delta H_{N-H} + 2\Delta H_{C-H} + \Delta H_{O-H} + \Delta H_{C-N} + \Delta H_{C-C} + \Delta H_{C-O} + \Delta H_{C=O} - \Delta H_{sub}(gly)$$

$$\Delta H_{C=O} = \Delta H_f - 2\Delta H_{sub}(C) + \Delta H_{O=O} + \frac{5}{2}\Delta H_{H-H} + \frac{1}{2}\Delta H_{N-N} - 2\Delta H_{N-H} - 2\Delta H_{C-H} - \Delta H_{O-H} - \Delta H_{C-N} - \Delta H_{C-C} - \Delta H_{C-O} + \Delta H_{sub}(gly) \quad \textcircled{1}$$

$$\Delta H_{C=O} = -779,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \textcircled{0,5}$$

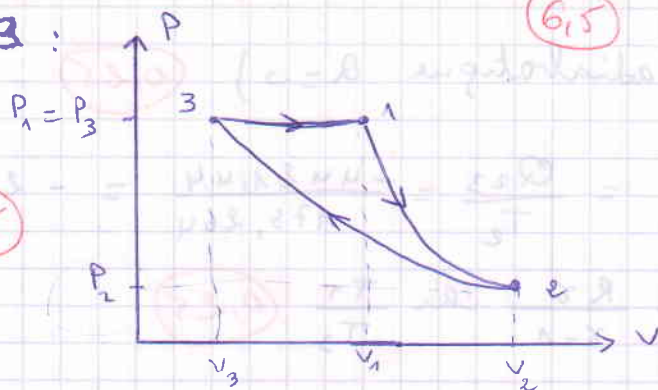


3) $\Delta H_{comb} = 2\Delta H_f(CO_2, g) + \frac{5}{2}\Delta H_f(H_2O, l) - \Delta H_f(gly) \quad \textcircled{0,5}$

$$\Delta H_{comb} = -964,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \textcircled{0,5}$$

Exercice 3 :

1)



$$2) P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{0,082 \times 373}{1} = 30,586 \text{ atm} \quad (0,5)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 373 \left(\frac{1}{10} \right)^{0,333} = 173,264 \text{ K} \quad (0,5)$$

3) $1 \rightarrow 2$: adiabatique.

$$Q_{1-2} = 0 \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = C_V (T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{8,314}{0,333} (173,264 - 373)$$

$$W_{1-2} = -4986,8 \text{ J} \quad (0,5)$$

$$\Delta U_{1-2} = -4986,8 \text{ J} \quad (0,25)$$

$2 \rightarrow 3$ isotherme :

$$\Delta U_{2-3} = 0 \quad (0,25)$$

$$W_{2-3} = -RT \ln \frac{V_3}{V_2} = -8,314 \times 173,264 \ln \frac{0,46}{10} = +4421,44 \text{ J} \quad (0,5)$$

$$V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{0,082 \times 173,264}{30,586} = 0,46 \text{ l}$$

$$Q_{2-3} = -W_{2-3} = -4421,44 \text{ J} \quad (0,25)$$

$3 \rightarrow 1$ isobare :

$$Q_{3 \rightarrow 1} = C_p (T_1 - T_3) = \frac{R\gamma}{\gamma-1} (T_1 - T_3) = 8,314 \times \frac{1,333}{0,333} (373 - 173,264)$$

$$Q_{3 \rightarrow 1} = 6647,4 \text{ J} \quad (0,5)$$

$$W_{3 \rightarrow 1} = -P(V_1 - V_3) = -30,586 \times 10^5 (10^{-3} - 0,46 \cdot 10^{-3}) = -1651,64 \text{ J} \quad (0,5)$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 1} = 6647,4 - 1651,64 = 4995,76 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$4) \Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (\text{adiabatique } Q=0) \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = nR \ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{Q_{23}}{T_2} = \frac{-4421,44}{173,264} = -25,518 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,5)$$

$$\Delta S_{31} = C_p \ln \frac{T_1}{T_3} = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_3} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{3 \rightarrow 1} = \frac{8,314 \times 1,353}{0,333} \ln \frac{373}{173,264} = 25,518 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 + 25,518 - 25,518 = 0. \quad (0,5)$$

S est une fonction d'état, ne dépend pas du chemin suivi.