

Faculté de Chimie.
Examen Final de Chimie 2 (ST)
Juin 2014



2^{ème} Vague (durée 1h30)

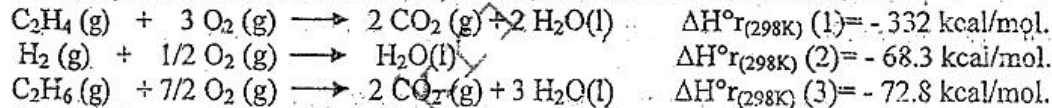
Exercice 1 : (7 points)

Soit le cycle composé de deux isothermes (1 → 2) et (3 → 4) et deux isochores (2 → 3) et (4 → 1) correspondant à la transformation réversible de l'air qui est considéré comme un gaz parfait avec $C_v = (5R/2)$ et $R = 8.31 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. A l'état 1, la pression est $P_1 = 1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ N/m}^2$ et la température est $T_1 = 300\text{K}$. A l'état 3, la pression est $P_3 = 4P_1$ et la température est $T_3 = 600\text{K}$.

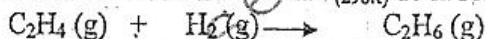
- 1-Calculer (P_i, V_i, T_i) pour chacun des états et pour une mole de gaz.
- 2-Donner le digramme (P, V) correspondant à ce cycle.
- 3-Calculer, en Joules, les quantités de Chaleur Q_{12}, Q_{23}, Q_{34} et Q_{41} , échangées par une mole de gaz au cours d'un cycle.
- 4-Calculer, en Joules, les travaux W_{12} et W_{34} échangés par une mole de gaz au cours du cycle. En déduire W_{cycle} et Q_{cycle} . Le premier principe est-il vérifié ?
- 5-Le cycle en question est appelé cycle de Stirling, déduire des résultats précédents le rendement thermodynamique, $r = (-W_{\text{cycle}})/(Q_{23} + Q_{41})$. Comparé ce rendement à celui que l'on obtiendrait si le cycle était celui de Carnot entre les mêmes températures T_1 et T_3 ($r = 1 - \frac{T_{\text{source froide}}}{T_{\text{source chaude}}}$). Expliquer la différence.

Exercice 2 : (7 points)

On donne, dans les conditions standards, les réactions de combustion suivantes :



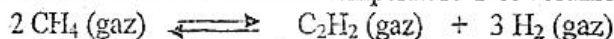
1-Déterminer la chaleur standard $\Delta H^\circ_{\text{r}(298\text{K})}$ de la réaction suivante :



- 2-Calculer la chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ sachant que $\Delta H^\circ_{\text{f}(298\text{K})}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 8.04 \text{ kcal/mol}$.
- 3-En utilisant un cycle, déterminer la chaleur de formation de la liaison simple C-C sachant que ΔH° sublimation (C_s) = 171.2 kcal/mol ; $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}(\text{H}-\text{H}) = -104.0 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}(\text{C}-\text{H}) = - 99.5 \text{ kcal/mol}$.

Exercice 3: (6 points)

On considère la réaction suivante à température T et volume V constants:



A l'instant initial, on mélange 6 moles de CH_4 , 2 moles de C_2H_2 et 1 mole de H_2 .

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il ne reste que 2 moles de CH_4 , la pression totale d'équilibre vaut alors $P_{\text{tot}} = 1.5 \text{ atm}$.

- 1- Donner la composition du système à l'équilibre.
- 2- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette température.
- 3- Déduire alors la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à $T = 300 \text{ K}$ avec la constante des gaz parfait, $R = 8.31 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Examen final Corrigé 2^o Vague

Exercice 1 (7pts)

1. $V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = 24,6 \text{ L} \leftarrow (0,25)$

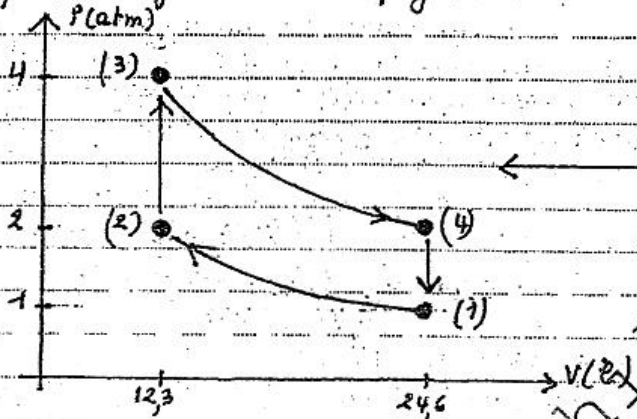
$V_3 = \frac{RT_3}{4P_1} = 12,3 \text{ L} \leftarrow (0,25)$

transformation 1 → 2: isotherme ⇒ $T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$
 3 → 4: " " " " ⇒ $T_3 = T_4 = 600 \text{ K}$
 2 → 3: isochore ⇒ $V_2 = V_3 = 12,3 \text{ L}$
 4 → 1: " " " " ⇒ $V_4 = V_1 = 24,6 \text{ L}$ } ← (0,5)

→ $P_3 = \frac{RT_3}{V_3} = 4 \text{ atm} \leftarrow (0,25)$

$P_2 = P_4 = \frac{RT_4}{V_4} = 2 \text{ atm} \leftarrow (0,25)$

2/ le diagramme de Clapeyron est alors (P,V):



3/ de 1 à 2: isotherme ⇒ $dT=0 \Rightarrow dU=0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \leftarrow (0,25)$

4/ $Q_{12} = -W_{12} = -1728 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

de même, on a $Q_{34} = -W_{34} = RT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} \leftarrow (0,25)$ et $Q_{34} = 3456 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

de 2 à 3: $dV=0 \Rightarrow W_{23}=0 \Rightarrow Q_{23} = DU_{23} = C_V(T_3 - T_2) \leftarrow (0,25)$

$Q_{23} = 6232,5 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

de même $Q_{41} = C_V(T_4 - T_1) \leftarrow (0,25)$ et $Q_{41} = -6232,5 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

transfo	Q (J)	W (J)
1 → 2	-1728	+1728 0,25
2 → 3	+6232,5	0
3 → 4	+3456	-3456 0,25
4 → 1	-6232,5	0

$Q_{\text{cycle}} = +1728 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

$W_{\text{cycle}} = -1728 \text{ J} \leftarrow (0,25)$

⇒ $DU_{\text{cycle}} = 0$

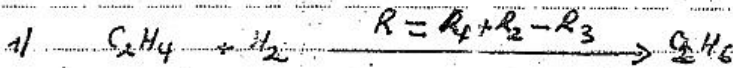
le principe est vérifié ← (0,25)

5/ $\eta(\text{Stirling}) = \frac{1728}{6232,5 + 3456} = 18\%$
 $\eta(\text{Carnot}) = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$

la différence vient du fait que le cycle de Carnot, les transferts 2→3 et 4→1 sont adiabatiques et donc pas d'échange de chaleur avec l'ext. au contraire du cycle de Stirling ← (0,25)

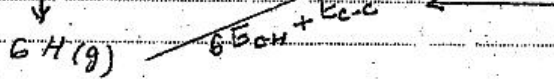
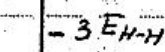
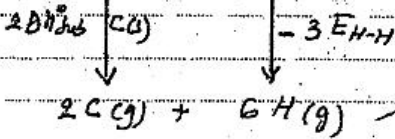
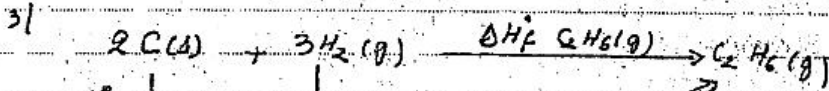
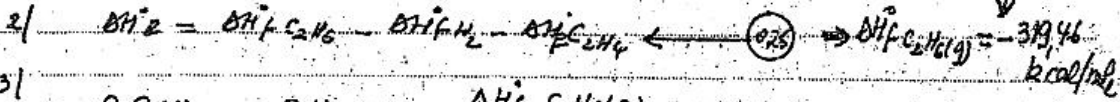
Exercice 2 (7pts)

examen final suite 2^e vague



$\Delta H^{\circ} R = \Delta H^{\circ} R_1 + \Delta H^{\circ} R_2 - \Delta H^{\circ} R_3 \leftarrow (0,5)$

$\Delta H^{\circ} R = -327,5 \text{ kcal} \leftarrow (0,25)$



$\Delta H^{\circ} f_{C_2H_6(g)} = 2\Delta H^{\circ} f_{C(s)} - 3E_{H-H} + 6E_{C-H} + E_{C-C} \leftarrow (2)$

$-39,46 = 2 \times 111,2 + 3 \times 104 - 6 \times 99,5 + E_{C-C}$

$\Rightarrow E_{C-C} = -376,86 \text{ kcal/mol} \leftarrow (1)$

Exercice 3 (6pts)



$t=0 \quad 6 \quad \quad 2 \quad \quad 1$

$t=eq \quad 6-2x \quad \quad 2+x \quad \quad 1+3x \leftarrow (1)$

à l'équilibre, on a $CH_4 = 6-2x = 2 \Rightarrow x = 2 \text{ moles} \leftarrow (0,5)$

alors $CH_4 = 2 \text{ moles}$; $C_2H_2 = 4 \text{ moles}$; $H_2 = 7 \text{ moles} \leftarrow (0,75)$

2) $K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{C_2H_2}}{P_{CH_4}^2} = \frac{[P_e^{7/13}]^3 [P_e^{4/13}]}{[P_e^{2/13}]^2} = \frac{P_e^2 \cdot 7^3 \cdot 4}{4 \cdot 13^2} \leftarrow (2)$

$K_p = 4,566 \leftarrow (0,75)$

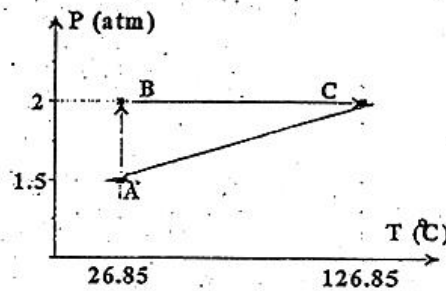
3) à l'équilibre, on écrit:

$\Delta G_R(T) = -RT \ln K_p \leftarrow (0,5)$

$\Rightarrow \Delta G_R(T) = -3785,96 \text{ Joules} \leftarrow (0,5)$

Exercice-1 (7 points)

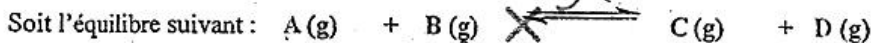
Une mole de gaz parfait subit une suite de trois transformations réversibles qui sont représentées sur le diagramme (P, T) :



- Donner la nature de chaque transformation.
- Calculer P, V et T pour chacun des points (A, B, C).
- Représenter le diagramme de Clapeyron (P, V) correspondant.
- Calculer en cal Q; W; ΔU ; ΔH et ΔS pour chaque transformation et pour le cycle

Données : $C_v = 20.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 2 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $0 \text{ K} = 273,15 \text{ }^\circ\text{C}$

Exercice-2 (5 points)



On donne pour cette réaction, réalisée à $T = 1000^\circ\text{C}$ et dans le sens (1), $\Delta H^\circ = -8,3 \text{ kcal}$; $\Delta S^\circ = -7,68 \text{ cal.K}^{-1}$.

- Calculer, à $T = 1000^\circ\text{C}$, $\Delta G^\circ_{(g)}$ de cette réaction ainsi que sa constante d'équilibre K_p .
- On mélange, à $T = 1000^\circ\text{C}$, 2,5 moles de $A_{(g)}$, 1,5 moles de $B_{(g)}$, 1 mole de $C_{(g)}$ et 0,5 mole de $D_{(g)}$.
 - Calculer $\Delta G_{(R)}$ à l'état initial et en déduire le sens de la réaction.
 - Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- Comment agir sur l'équilibre pour augmenter la production de $D_{(g)}$:
 - En agissant sur la température ;
 - En agissant sur la pression ;
 - En agissant sur la quantité de $B_{(g)}$?

Donnée : $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice-3 (4 points)

On chauffe 1kg d'aluminium solide initialement à 25°C au moyen d'un thermostat maintenu à 800°C.

Calculer : ΔS (Cd) ; ΔS (Thermostat) et ΔS (totale)

Données :

$M(\text{Al}) = 27\text{g/mol}$; $T_{\text{fusion}}(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Al}) = 10,72\text{ kJ mol}^{-1}$; $C_p^\circ(\text{Al}_{\text{solide}}) = 24,22\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$;
 $C_p^\circ(\text{Al}_{\text{liq}}) = 29,43\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

Exercice-4 (4 points)

On veut étudier la réaction suivante à 298 K et à pression constante.



- Calculer l'enthalpie de la réaction à 298 K.
- Calculer la chaleur de cette réaction à volume constant.
- Calculer l'enthalpie de cette réaction à 398 K.

On donne:

$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_\text{g} = -74,9\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}) = 714\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{H-C}} = -435,5\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{C=N}} = -877,8\text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_\text{g} = -46,2\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{C-H}} = -413,8\text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{N=N}} = -944,7\text{ kJ.mol}^{-1}$
 $C_p(\text{CH}_4)_\text{g} = 35,57\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{NH}_3)_\text{g} = 34,30\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{HCN})_\text{g} = 77,84\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2)_\text{g} = 28,8\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

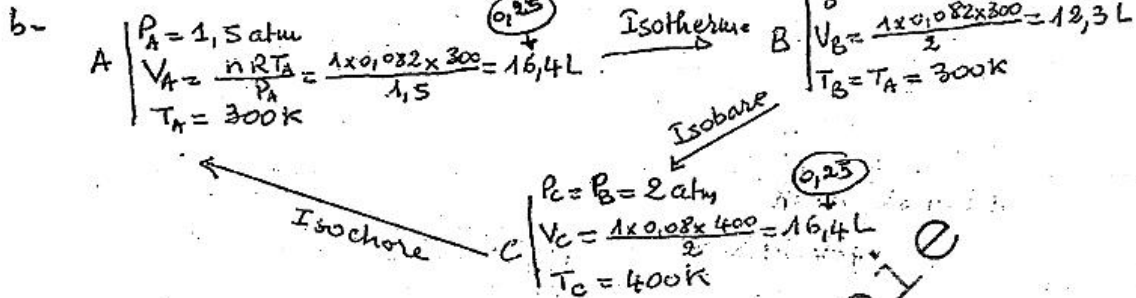
Examen de Rattrapage : Première Vague.

Correction et Barème

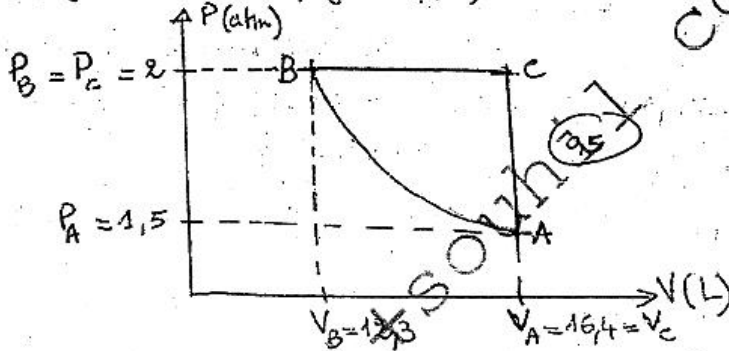
Ex 1 (7pts)

a- Nature de chaque transformation :

$A \rightarrow B$: Transf. Isotherme ; $B \rightarrow C$: Transf. Isobare
 $C \rightarrow A$: Transf. Isochore



c- Diagramme de Clapeyron (P, V).



d- Calcul de W, Q, ΔU, ΔH et ΔS

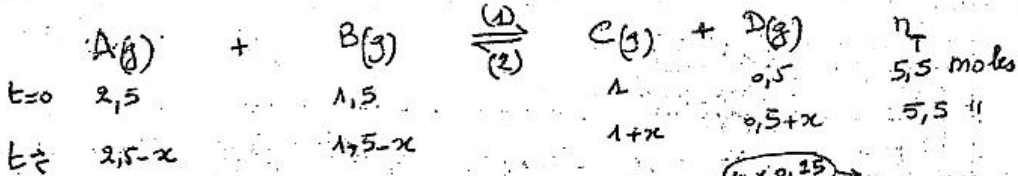
	$\Delta U \text{ (J)}$ (cal)	$\Delta H \text{ (J)}$ (cal)	$W \text{ (J)}$ (cal)	$Q \text{ (J)}$ (cal)	$\Delta S \text{ (J/K)}$ (cal)
$A \rightarrow B$ Isotherme	0	0	$-nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$ -717,19	-W 717,19	$nR \ln \frac{V_B}{V_A}$ -2,39
$B \rightarrow C$ Isobare	$nC_V(T_C - T_B)$ 2080 (497,6)	$nC_P(T_C - T_B)$ 2911 (696,4)	$-P(V_C - V_B)$ -831 (198,8)	$\Delta H =$ 2911 (696,4)	$nC_P \ln \frac{T_C}{T_B}$ 8,37 (2,00)
$C \rightarrow A$ Isochore	$nC_V(T_A - T_C)$ -2080 (497)	$nC_P(T_A - T_C)$ -2911 (696,4)	0	$\Delta U =$ -2080 (497)	$nC_V \ln \frac{T_A}{T_C}$ -5,38 (1,43)
Cycle	0	0	2722 cal 1548,19 -1138,1	113,89 1548,19	0

$C_p = C_v + R = 20,8 + 8,31 = 29,11 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Ex 2 (5pts)

$$\Delta G_R^\circ(1273K) = \Delta H_R^\circ(1273) - T \Delta S_R^\circ(1273) = -34700 - 1273(-32,1) = +6163,3 \text{ J} = 1476,64 \text{ cal}$$

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{-\frac{6163,3}{8,31 \times 1273}} = 0,558 \approx 0,56$$



$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} ; P_C = \frac{1}{5,5} P ; P_D = \frac{0,5}{5,5} P ; P_A = \frac{2,5}{5,5} P ; P_B = \frac{1,5}{5,5} P$$

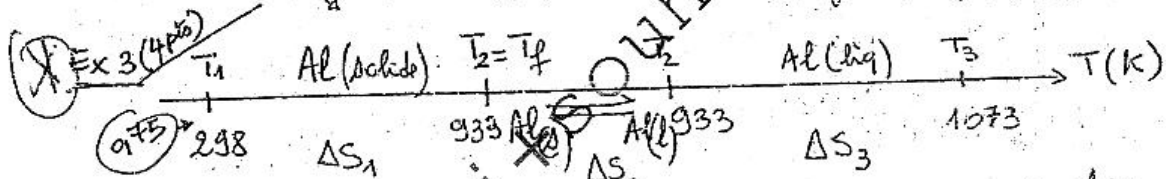
$$\Rightarrow \Delta G_R(T) = 6163,3 + 8,31 \times 1273 \ln \frac{0,5}{3,75} = -15151,61 < 0 \Rightarrow \text{sens (1)}$$

$$k_p = 0,56 = \frac{(1+x)(0,5+x)}{(2,5-x)(1,5-x)} \Rightarrow 1,56x^2 + 0,94x - 1,6 = 0 \Rightarrow x = 0,755$$

$$n(A) = 2,5 - 0,755 = 1,744 \text{ moles} ; n(B) = 1,5 - 0,755 = 0,745 \text{ moles}$$

$$n(C) = 1 + 0,755 = 1,755 \text{ moles} ; n(D) = 0,5 + 0,755 = 1,255 \text{ moles}$$

$\Delta H < 0 ; T \downarrow \Rightarrow \text{sens (1)} ; \Delta n = 0 ; P \text{ n'influe pas l' } \Rightarrow ; [B] \Rightarrow \text{sens (1)}$



$$1. \Delta S(Al) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= n C_p \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{n \Delta H_f}{T_f} + n C_p \ln \frac{T_3}{T_f}$$

$$= \frac{1000}{27} \times \left[24,22 \ln \frac{933}{298} + \frac{10,72 \times 10^3}{933} + 29,43 \ln \frac{1073}{933} \right]$$

$$\Delta S(Al) = 1601,717 \text{ J.K}^{-1}$$

$$2. \Delta S(\text{Thermostat}) = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 + \Delta S'_3$$

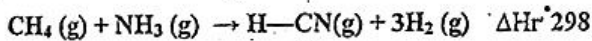
$$= -\frac{n C_p (T_f - T_1)}{T(T_h)} - \frac{n \Delta H_f}{T(T_h)} - \frac{n C_p (T_3 - T_f)}{T(T_h)}$$

$$= -\frac{37,037}{1073} \left[24,22 (933 - 298) + 10720 + 29,43 (1073 - 933) \right]$$

$$\Delta S(T_h) = -1042,586 \text{ J.K}^{-1}$$

$$3. \Delta S(\text{Totale}) = \Delta S(Al) + \Delta S(T_h) = 1601,717 - 1042,586 = 559,13 \text{ J.K}^{-1}$$

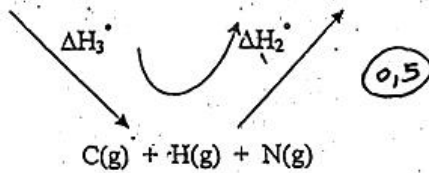
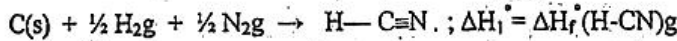
Exercice-4 (4 pts)



a/ $\Delta H_r^\circ = 298$ de la réaction: Loi de Hess

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H-CN})\text{g} + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)\text{g} - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)\text{g} - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)\text{g} \quad (0,25)$$

On calcule d'abord : $\Delta H_f^\circ(\text{H-CN})\text{g}$:



$$\Delta H_3^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = 0 ; \text{ avec : } \Delta H_3^\circ = \Delta H_{\text{Sub}}^\circ(\text{C}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{H-H}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{N-N}}^\circ \quad (0,25)$$

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_{\text{C-H}}^\circ + \Delta H_{\text{C-N}}^\circ$$

Donc:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_{\text{Sub}}^\circ(\text{C}) + \Delta H_{\text{C-H}}^\circ + \Delta H_{\text{C-N}}^\circ - \frac{1}{2} (\Delta H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta H_{\text{N-N}}^\circ) \quad (0,25)$$

AN:

$$\Delta H_1^\circ = 714 + (-413,8) + (-877,8) - \frac{1}{2} (-435,5 - 944,7) = 112,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (0,25)$$

$$\text{D'où, } \Delta H_r^\circ = 298\text{K} = 112,5 - (-74,9) - (-46,2) = 233,5 \text{ kJ} \quad (0,25)$$

b- La chaleur de cette réaction à volume constant: $\Delta U = Q_v = n C_v \Delta T$. (0,25)

$$\text{Et : } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + RT \Delta n ; \text{ avec : } \Delta n = 2 \text{ mol.} \quad (0,25)$$

$$\text{Donc: } \Delta U = Q_v = \Delta H - RT \Delta n = 233,5 - 8,32 \times 10^{-3} \times 298 = 228,5 \text{ kJ.} \quad (0,25)$$

c- Calcul de $\Delta H_r^\circ(T)$? (0,25)

$$\text{Loi de Kirchhoff} \Rightarrow \Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T_0) + \Delta C_p (T - T_0) ; \quad (0,25)$$

$$\text{avec: } \Delta C_p = 3 C_p(\text{H}_2)\text{g} + C_p(\text{HCN})\text{g} - C_p(\text{CH}_4)\text{g} - C_p(\text{NH}_3)\text{g} \quad (0,25)$$

$$\Delta C_p = 3 \times 28,81 + 77,84 - 35,57 - 34,3 = 94,37 \text{ J.K}^{-1} \quad (0,25)$$

$$\text{Donc: } \Delta H_r^\circ(T) = 233,5 + 94,37 \times 10^{-3} \times (398 - 298) = 243 \text{ kJ} \quad (0,5)$$

Nom : Prénom :
 Matricule : Section : Groupe :

LMD - SM - Première année
Examen de Chimie 2

Exercice 1 : (6,5 points) Une mole de gaz supposé parfait, initialement dans l'état A : ($V_A = 8,2$ litres, $P_A = 1$ atm), subit la suite de transformations réversibles suivantes :

- Une compression isotherme AB à la température $T_B = T_A$.
- Un chauffage isochore BC jusqu'à la température T_C .
- Une détente adiabatique CA jusqu'à l'état initial.

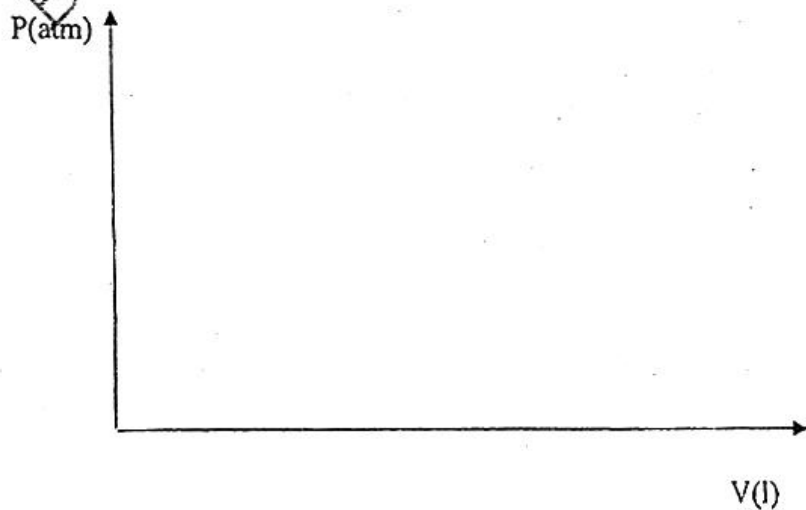
Données : $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $V_B = 2$ litres ; $\gamma = 1,4$

1) Calculer les variables P, V et T pour chacun des états A, B et C :

.....

Etat	P(atm)	V(L)	T(K)
A	1	8,2	
B		2	
C			

2) Représenter le cycle ABCA en coordonnées de Clapeyron (P,V):



3) Après avoir justifié vos réponses, remplir le tableau ci après (Donner pour cela l'expression de chaque grandeur et sa valeur numérique).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

	AB	BC	CA	Cycle ABCA
W(J)				
Q(J)				
$\Delta U(J)$				

Données : $R = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\gamma = 1.4$

Exercice 2 : (3,5 points) Une mole de gaz parfait se trouve dans un état défini par une température $T_1 = 273 \text{ K}$ et une pression $P_1 = 10 \text{ atm}$. La pression extérieure est ramenée subitement de la valeur P_1 à la valeur $P_2 = 1 \text{ atm}$. La détente du gaz s'effectue de façon adiabatique contre la pression extérieure.

1) Déterminer l'état final du gaz (P_2, T_2, V_2)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2) Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation.

.....

.....

.....

.....

.....

3) Le signe de cette grandeur était-il prévisible ?

.....

.....

.....

Données : $C_v = 4R$

Exercice 3 : (3,5 points) Grandeurs de réactions.

A une température T_0 , on considère la réaction chimique suivante :



- a) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard à une température T en fonction de $\Delta H_R^0(T_0)$, $\Delta S_R^0(T_0)$ et ΔC_p . ($\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$ est supposé indépendant de T).

.....

- b) Calculer $\Delta G_R^0(T)$.

.....

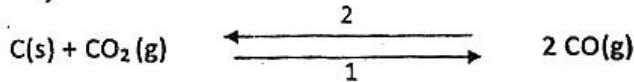
- c) Calculer $\Delta G_R^0(T)$ en supposant que $\Delta C_p = 0$ et comparer avec le résultat b).

.....

Données : $T_0 = 300 \text{ K}$; $T = 400 \text{ K}$; $\Delta H_R^0(T_0) = -94.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $\Delta S_R^0(T_0) = 51.14 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Corps	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
$C_p(\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	2,04	8,85

Exercice 4 : (6,5 points) On considère la réaction suivante qui a lieu à $T = 1090 \text{ K}$:



A l'instant initial, n_0 moles de $CO_2(g)$ sont mises en présence de carbone solide en excès (Les gaz seront supposés parfaits). A l'équilibre, la pression totale P est de 4 atm.

- 1) Donner l'expression de la constante d'équilibre K_{1090} en fonction de P, n_0 et de la variable chimique ξ_e à l'équilibre.

.....

2) Calculer la constante K_{1090} sachant qu'à l'équilibre, le nombre de moles de CO(g) est de 1,24 moles et le degré d'avancement α de la réaction de 62%.

.....
.....
.....
.....

3) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (ΔH°_R) sachant que la constante d'équilibre à $T=1100\text{K}$ est le double de celle à $T= 1090\text{K}$ (on supposera que ΔH°_R varie peu avec la température).

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

4) En déduire la quantité de chaleur $Q_{(T,P)}$ échangée à pression constante, à l'équilibre.

.....
.....
.....
.....
.....

5) Dans quel sens sera déplacé l'équilibre? :

a- si on ajoute un gaz inerte à volume et température constants

.....
.....
.....
.....

b- si on diminue la température du système

.....
.....
.....
.....

c- si on augmente le volume du système à température constante

.....
.....
.....
.....

Justifier vos réponses.

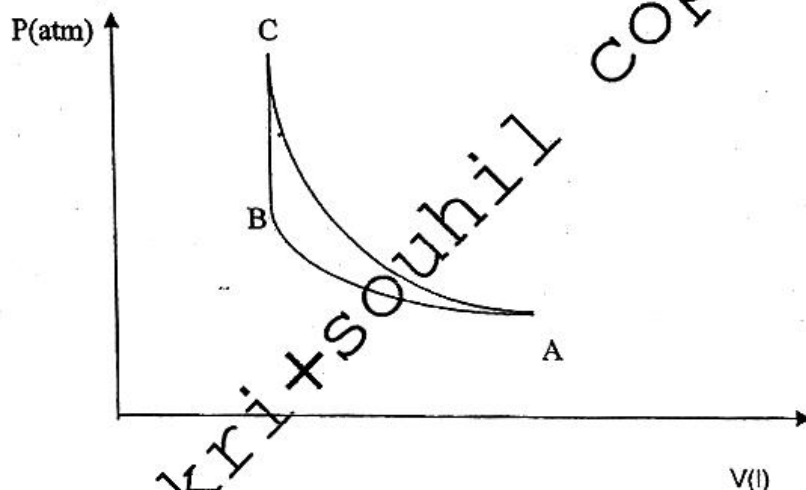
LMD - SM - Première année
Examen de Chimie 2

Exercice 1 : (6,5 points)1) Calcul des variables P, V et T pour chacun des états A, B et C :Etat A : $T_A = P_A V_A / nR$ Etat B : Isotherme : $P_A V_A = P_B V_B$; $P_B = P_A V_A / V_B$; $T_B = T_A$ **1,5 pts**Etat C : Adiabatique réversible : $P_A V_A^\gamma = P_C V_C^\gamma$; $P_C = P_A \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^\gamma$; $T_C = P_C V_C / nR$ **1,5 pts**

Etat	P(atm)	V(L)	T(K)
A	1	8,2	100
B	4,1	2	100
C	7,2	2	175,8

2) Représentation du cycle ABCA en coordonnées de Clapeyron (P, V) :

3)

**0,5 pt**4) Tableau et justifications :Transformation AB : Isotherme : $\Delta U_{AB} = 0$; $W_{AB} = -nRT_A \ln(V_B/V_A)$; $Q_{AB} = -W_{AB}$ Transformation BC : Isochore : $\Delta U_{BC} = nC_V(T_C - T_B)$; $W_{BC} = 0$; $Q_{BC} = \Delta U_{BC}$ **1,5 pts**Transformation CA : Adiabatique: $\Delta U_{CA} = nC_V(T_A - T_C)$; $W_{CA} = \Delta U_{CA}$; $Q_{BC} = 0$ $C_V = 5R/2$ **1,5 pts**

	AB	BC	CA	Cycle ABCA
π W(J)	+1173,9	0	-1577,4	-403,5
Q(J)	-1173,9	+1577,4	0	+403,5
ΔU (J)	0	+1577,4	-1577,4	0

Exercice 2 : (3,5 points)1) Détermination de l'état final du gaz (P_2, T_2, V_2):Transformation adiabatique irréversible : $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = W = -P_2(V_2 - V_1)$ On en déduit : $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} + \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{P_2 V_2}{nR}$ et $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$ $C_p - C_v = R$ et $C_p = C_v + R = 4R + R = 5R$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{4} = 1,25$$

AN : $T_2 = 223,9 \text{ K}$; $V_2 = 18,4 \text{ l}$ et $V_1 = 2,24 \text{ l}$ **1,5 pts**2) Calcul de la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation :On passe par le point A ($P_A = P_2, V_A = V_1, T_A = T_1 \cdot (P_A/P_2)$) : Une isochore réversible et une isobare réversible.

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{1A} + \Delta S_{A2}$$

$$\Delta S_{1A} = nC_V \ln\left(\frac{T_A}{T_1}\right) \text{ et } \Delta S_{A2} = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_A}\right)$$

1,5 ptsAN : $\Delta S_{1A} = -47,9 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{A2} = +59,4 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\Delta S_{12} = +10,5 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 3) Cette valeur positive de ΔS_{12} était prévisible pour une transformation adiabatique et irréversible.**(0,5 pt)****Exercice 3 : (3,5 points)**a) Expression de l'enthalpie libre standard à une température T en fonction de $\Delta H_R^0(T_0)$, $\Delta S_R^0(T_0)$ et ΔC_p . (ΔC_p est supposé indépendant de T) :

$$\Delta G_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) - T \Delta S_R^0(T_0) + \Delta C_p(T - T_0) - T \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$\Delta G_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) - T \Delta S_R^0(T_0) + \Delta C_p \left[(T - T_0) - T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right]$$

1,5 ptsb) Calcul de $\Delta G_R^0(T)$:

$$\text{Le calcul donne } \Delta G_R^0(T) = (-114,5 + 1,96) \text{ kcal.mol}^{-1} = -112,54 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

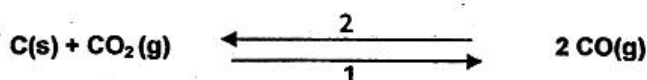
1 ptc) Calcul de $\Delta G_R^0(T)$ en supposant que $\Delta C_p = 0$:

$$\text{Sans le terme en } \Delta C_p, \text{ le calcul donne : } \Delta G_R^0(T) = -114,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

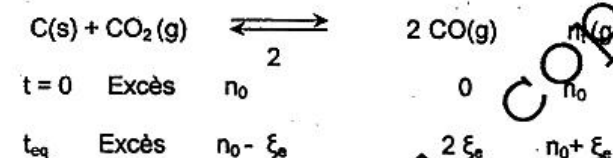
Le terme en ΔC_p représente 1,7 % de la valeur (-114,5). On peut donc négliger ce terme et supposer que ΔH_R^0 et ΔS_R^0 ne varient pas avec la température dans le domaine compris entre 300 et 400K**1 pt**

Exercice 4 : (6,5 points)

On considère la réaction suivante qui a lieu à $T = 1090$ K:



- 1) Expression de la constante d'équilibre K_{1090} en fonction de P , n_0 et de la variable chimique ξ_e à l'équilibre :



$$K = \frac{p_{\text{CO(g)}}^2}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}} = \frac{4 \xi_e^2 P / (n_0 - \xi_e)}{P / (n_0 + \xi_e)}$$

- 2) Calcul de la constante K_{1090} :

$$2 \xi_e = 1,24 \text{ et } \xi_e = 0,62 \text{ moles}$$

$$\text{Sachant que le degré d'avancement } \alpha \text{ de la réaction est : } \alpha = \frac{\xi_e}{\xi_{\text{max}}} \cdot 100 = 62\%$$

$$\text{alors } \xi_{\text{max}} = 1. \text{ Comme } 0 \leq \xi_e \leq \xi_{\text{max}} \text{ alors } \xi_{\text{max}} = n_0 = 1$$

$$\text{On en déduit } K = 4 \times (0,62)^2 \times 4 / (1 - (0,62)^2) = 10 \quad \boxed{K_{1090} = 10}$$

- 3) Calcul de l'enthalpie standard de la réaction (ΔH_R^0) :

$$\ln K_{1100} - \ln K_{1090} = -\Delta H_R^0 / R [1/1100 - 1/1090] = \ln 2$$

$$\text{D'où } \boxed{\Delta H_R^0 = +691,46 \text{ kJ. mol}^{-1}}$$

- 4) Quantité de chaleur $Q_{(T,P)}$ échangée à pression constante, à l'équilibre :

$$Q_{T,P} = \xi_e \Delta H_R^0$$

$$\text{AN : } Q_{(T,P)} = 691,31 \times 0,62 = 428,61 \text{ kJ} \quad \boxed{Q_{(T,P)} = 428,71 \text{ kJ}}$$

- 5) Déplacement de l'équilibre :

- L'ajout d' un gaz inerte à volume et température constants, **ne déplacera pas l'équilibre** car les pressions partielles des gaz ne seront pas influencées
- La diminution de la température du système, **déplacera l'équilibre dans le sens 2** car la réaction est endothermique.
- L'augmentation du volume du système à température constante **déplacera l'équilibre dans le sens 1**, sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.

1,5 pts

**USTHB - Faculté de Chimie - (1^o vague) -
Première année - Licence ST - 2010/2011
Examen de Rattrapage de Thermodynamique**

Exercice 1: (7 points)

On fait subir à une mole de gaz parfait le cycle de transformations réversibles suivant :

A \longrightarrow B ; B \longrightarrow C ; C \longrightarrow D ; D \longrightarrow A

On dispose des coordonnées suivantes :

Etat	Etat A	Etat B	Etat C	Etat D
Pression (atm)	2	1	1	?
Volume (litres)	?	24,6	?	24,6
Température (K)	300	?	600	600

- 1) Calculer les coordonnées V_A ; T_B ; V_C et P_D .
- 2) Donner (en le justifiant) la nature de chacune des transformations.
- 3) Tracer le diagramme $T = f(P)$ correspondant au cycle des 4 transformations.
- 4) Calculer (en Joules) le travail (W) et la chaleur (Q) échangés par le gaz durant chacune des quatre transformations.
- 5) Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz durant chacune des quatre transformations.

Données pour ce gaz : $R = 0,082 \text{ litre} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $R = 8,32 \text{ Joules} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $C_p = 29,21 \text{ Joules} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2: (4 points)

On dispose d'un morceau de fer de masse $m_1 = 100 \text{ g}$ à la température $T_1 = 0^\circ\text{C}$. On le met en contact thermique avec un morceau de cuivre de masse $m_2 = 100 \text{ g}$ à la température $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Les deux morceaux métalliques (fer + cuivre) formant un système isolé.

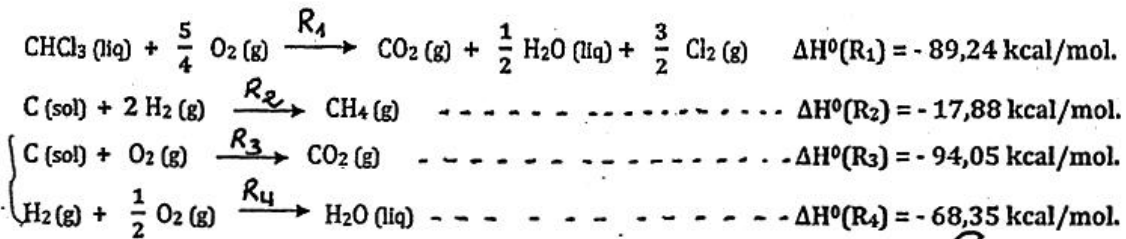
1. Calculer la température finale des deux corps en équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie ΔS du cuivre.
3. Calculer la variation d'entropie ΔS du fer.
4. Déterminer la variation d'entropie du système isolé. Dédurre la nature de la transformation.

On donne : $C_p(\text{fer}) = 460 \text{ Joules} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C_p(\text{cuivre}) = 385 \text{ Joules} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

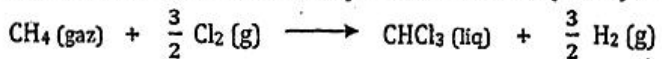
Voir le verso

Exercice 3 : (4 points).

Soient les réactions chimiques suivantes à 298K et 1atm.



1) Calculer la variation de l'enthalpie standard $\Delta H^0(298\text{K})$ de la réaction chimique suivante :

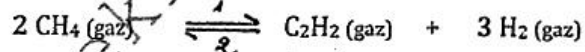


2) En déduire la variation d'énergie interne $\Delta U^0(298\text{K})$ de la réaction à l'état standard et à 298K. (On négligera le volume du liquide devant celui des gaz.)

Données : $R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 4: (5 points).

On considère la réaction suivante à température T et volume V constants :



A l'instant initial, on mélange 6 moles de $\text{CH}_4 (\text{gaz})$, 2 moles de $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{gaz})$ et 1 mole de $\text{H}_2 (\text{gaz})$.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il reste 2 moles de $\text{CH}_4 (\text{gaz})$, la pression totale d'équilibre vaut alors $P_T = 1,5 \text{ atm}$.

1. Donner la composition du système à l'équilibre.
2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_P à cette température T.

Bon courage

Rattrapage chimie ST 1^o année
 Juin 2011 - 1^o vague -

Exercice 1.

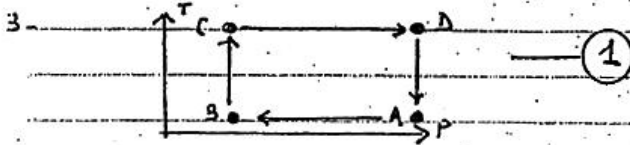
1. $V_A = 12,3 \text{ L}$ $T_B = 300 \text{ K}$ $V_C = 492 \text{ L}$ $p_0 = 2 \text{ atm}$ — (4x0,25)

2. $A \rightarrow B$: détente isotherme

$B \rightarrow C$: échauffage isobare

$C \rightarrow D$: compression isotherme

$D \rightarrow A$: refroidissement isobare



4. $W_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_B} = -1730 \text{ J}$

$W_{BC} = nR(T_B - T_C) = -2496 \text{ J}$

$W_{CD} = nRT_C \ln \frac{V_C}{V_D} = +3460 \text{ J}$

$W_{DA} = nR(T_D - T_A) = +2496 \text{ J}$

$Q_{AB} = -W_{AB} = +1730 \text{ J}$

$Q_{BC} = nC_p(T_C - T_B) = +8772 \text{ J}$ — (4x0,25)

$Q_{CD} = -W_{CD} = -3460 \text{ J}$

$Q_{DA} = nC_p(T_A - T_D) = -8772 \text{ J}$

5. $\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = +5,76 \text{ J K}^{-1}$

$\Delta S_{BC} = nC_p \ln \frac{T_C}{T_B} = +20,27 \text{ J K}^{-1}$ — (4x0,5)

$\Delta S_{CD} = nR \ln \frac{V_D}{V_C} = -5,76 \text{ J K}^{-1}$

$\Delta S_{DA} = nC_p \ln \frac{T_A}{T_D} = -20,27 \text{ J K}^{-1}$

Exercice 2

1. $T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$ — (0,5) $\Rightarrow T_{eq} = 318,56 \text{ K}$ — (0,5)

2. $\Delta S_{cu} = m_2 c_2 \ln \frac{T_{eq}}{T_2} = -6,074 \text{ J K}^{-1}$ — (1)

3. $\Delta S_{Fe} = m_1 c_1 \ln \frac{T_{eq}}{T_1} = +7,010 \text{ J K}^{-1}$ — (1)

4. $Q_{ext} = 0 \Rightarrow \Delta S_{ext} = 0 \Rightarrow \Delta S_T = \Delta S_{subst} = \Delta S_{cu} + \Delta S_{Fe} = +0,936 \text{ J K}^{-1}$ — (1)
 irréversible!

Exercice 3

$$1. \Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_{R3} + \frac{\Delta H^{\circ}_{R4}}{2} - \Delta H^{\circ}_{R1} - \Delta H^{\circ}_{R2} \quad (1)$$

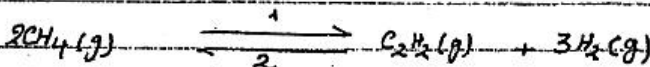
$$= -21,205 \text{ kcal/mole} \quad (1)$$

$$2. \Delta U_R(T_0) = \Delta H^{\circ}_R(T_0) - RT_0 \Delta \nu_{\text{gaz}} \quad (1)$$

$$\Delta \nu_{\text{gaz}} = -1 \text{ mole} \quad (0,5)$$

$$\Delta U_R(T_0) = -20,509 \text{ kcal/mole} \quad (0,5)$$

Exercice 4



t=0	6	2	1	0
t=eq	6-2f	2+f	1+3f	0

On donne $(6-2f) = 2 \text{ moles} \rightarrow f = 2 \text{ moles} \quad (0,75)$

à l'équilibre, le système est composé de :

$$\text{CH}_4(\text{g}) = 6 - 2f = 2 \text{ moles}$$


$$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = 2 + f = 4 \text{ moles}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = 1 + 3f = 7 \text{ moles}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}^2} = \frac{P^2 \cdot \chi_{\text{H}_2}^3 \cdot \chi_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\chi_{\text{CH}_4}^2} \quad (0,75)$$

$$K_p = (15)^3 \cdot \left(\frac{7}{13}\right)^3 \cdot \left(\frac{4}{13}\right) = 4,57 \quad (1)$$

à la coordination vous souhaite
de bonnes vacances.

Note/20		NOM : _____
	Faculté de Chimie (Licence SM, 1^{ère} Année) Epreuve finale 2^{ème} Semestre 2010/2011 (Durée 1h30')	PRENOM : _____
		MATRICULE : _____
		GROUPE : _____

14

I. (4 points)

On fait subir à 1 mole d'un gaz supposé parfait, le cycle de transformations réversibles suivant :

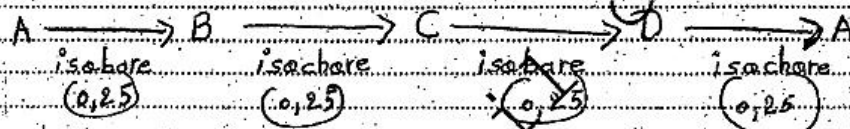


Les valeurs des pressions, volumes et températures des différents états sont rassemblées ci-dessous

Etat	A	B	C	D
P (atm)	1	1	2	2
V (L)	24,6	12,3	12,3	24,6
T (K)	300	150	300	600

1. Donner la nature de chacune des transformations.

1



2. Le cycle est-il moteur ou récepteur ? Calculer son rendement.

3

$C_p - C_v = R \Rightarrow C_p = C_v + R$
 $C_p = 20,9 + 8,314 \Rightarrow C_p = 29,214 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

	W (J)	Q (J)
A → B isobare	$W_{AB} = -P_A (V_B - V_A) = -1 \times 10^5 \text{ Pa} (12,3 - 24,6) \times 10^{-3} \text{ m}^3$ $W_{AB} = +1246 \text{ J}$ (0,25)	$Q_{AB} = n C_p \Delta T = n C_p (T_B - T_A)$ $= 1 \times 29,214 (150 - 300)$ $Q_{AB} = -4582,1 \text{ J}$
B → C isochore	$W_{BC} = 0$ (0,25)	$Q_{BC} = n C_v \Delta T = n C_v (T_C - T_B)$ $= 1 \times 20,9 (300 - 150)$ $Q_{BC} = +3135 \text{ J}$
C → D isobare	$W_{CD} = -P_C (V_D - V_C) = -2 \times 10^5 \text{ Pa} (24,6 - 12,3) \times 10^{-3} \text{ m}^3$ $W_{CD} = -2491,98 \text{ J}$ (0,25)	$Q_{CD} = n C_p \Delta T = n C_p (T_D - T_C)$ $= 1 \times 29,214 (600 - 300)$ $Q_{CD} = 8764,2 \text{ J}$
D → A isochore	$W_{DA} = 0$ (0,25)	$Q_{DA} = n C_v \Delta T = n C_v (T_A - T_D)$ $= 1 \times 20,9 (300 - 600)$ $Q_{DA} = -6270 \text{ J}$

$W_{\text{cycle}} = 1246 - 2491,98 = -1245,98 \text{ J}$ $W_{\text{cycle}} = -1245,98 \text{ J} < 0 \Rightarrow$ cycle moteur (0,25)

Rendement: $r = \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçu}}} = \frac{-1245,98}{11899,2} \Rightarrow r = 0,1047$ $r = 10,5\%$ (0,25)

Données: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ Latm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_v du gaz = $20,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

113

IV. (4 points)

Soit la réaction suivante qui a lieu à la pression de 1 atm.



1. Donner l'expression littérale de l'enthalpie libre de la réaction ΔG_R° à la température de 500K en fonction des grandeurs de réactions données à la température de 298K et des chaleurs spécifiques molaires à pression constante (C_p). On pose: $T_1 = 298 \text{ K}$; $T_2 = 500 \text{ K}$.

$$\Delta G_{R(T_2)}^\circ = \Delta H_{T_2}^\circ - T_2 \Delta S_{T_2}^\circ \quad (0,5)$$

avec: $\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ (0,5) où: $\Delta C_p = C_p(\text{CHCl}_3(\text{g})) + 3C_p(\text{HCl}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 3C_p(\text{Cl}_2(\text{g}))$

$$\Delta S_{T_2}^\circ = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (0,5)$$

Donc:
$$\Delta G_{R(T_2)}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT - T_2 \Delta S_{T_1}^\circ - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (0,5)$$

2. Calculer la valeur du $\Delta G_R^\circ(500\text{K})$ à partir des données ci-dessous à 298K, en supposant que $\sum v_i C_{pi}$ ou (ΔC_p) est négligeable.

On néglige $\Delta C_p \Rightarrow \Delta C_p \approx 0$

$$\Delta G_{R(T_2)}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ - T_2 \Delta S_{T_1}^\circ \quad (0,5)$$

$$\Delta H_{T_1}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CHCl}_3(\text{g})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 3\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) \quad (0,25)$$

$$= -103,14 + 3(-92,38) - (-74,78) \Rightarrow \Delta H_{T_1}^\circ = -305,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{T_1}^\circ = S^\circ(\text{CHCl}_3(\text{g})) + 3S^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 3S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) \quad (0,25)$$

$$= 169 + 3(187) - 142 - (3 \times 223) \Rightarrow \Delta S_{T_1}^\circ = -81 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R(T_2)}^\circ = -305,5 - (500 \times (-81 \cdot 10^{-3}))$$

$$\Delta G_{R(T_2)}^\circ = -265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

Données à $T = 298\text{K}$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CHCl}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-74,78	-103,14	-92,38	
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	142,0	169,0	187,0	223,0

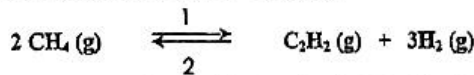
$\Delta H_{T_1}^\circ$ ✓
 $\Delta S_{T_1}^\circ$ ✓
 valeurs numériques } = (0,25) pour les deux

3/4

4

V. (4 points)

On considère la réaction suivante qui a lieu à T et V constants



A l'instant initial, on mélange 6 moles de $\text{CH}_4(\text{g})$, 2 moles de $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ et 1 mole de $\text{H}_2(\text{g})$.
 Lorsque l'équilibre est atteint, il ne reste que 2 moles de $\text{CH}_4(\text{g})$: a) quelle est la valeur de la variable chimique ξ_e ? b) Combien y a-t-il de moles gazeuses au total à l'équilibre? c) donner le degré d'avancement α de la réaction. Justifier vos réponses.

0,5

a) $\xi_e = \frac{(n_{\text{CH}_4, e} - n_{\text{CH}_4, 0})}{\nu_{\text{CH}_4}} = \frac{2 - 6}{-2} \Rightarrow \xi_e = 2 \text{ mol}$ (0,5) ξ_e : l'avancement de la réaction à l'équilibre

2

b)

	$2 \text{CH}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$
t=0:	6 (0,25)		2 (0,25)		1 (0,25)
t _{eq} :	6 - 2ξ _e (0,25)		2 + ξ _e (0,25)		1 + 3ξ _e (0,25)

⇒ Nb total de mol à l'eq: $n_T = 6 - 2\xi_e + 2 + \xi_e + 1 + 3\xi_e = 9 + 2\xi_e$ (0,25)

$n_T = 9 + 2(2) \Rightarrow n_T = 13 \text{ mol}$ (0,25)

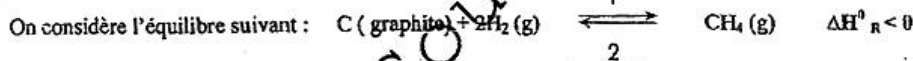
1,5

c) $\alpha = \frac{\xi_e}{\xi_{\text{max}}}$ (0,5) $\xi_e = 2$
 $\xi_{\text{max}} = ? \Rightarrow \xi_{\text{max}} \rightarrow R^0 \text{ totale} \Rightarrow \xi_{\text{max}} = \frac{0-6}{-2} = 3$ (0,5)

∴ $\alpha = \frac{2}{3} \Rightarrow \alpha = 0,6666 \Rightarrow \alpha = 66,67\%$ (0,5)

2

VI. (2 points)



- Dans quel sens se déplacera cet équilibre si: a) on augmente la température
 b) on ajoute du C (graphite) à T constante
 c) on augmente le volume à T constante
 d) on ajoute un gaz inerte à volume et T constants

Justifier vos réponses.

- (0,5) a) Pas de déplacement car dans le sens 1, la R⁰ est exothermique ($\Delta H^0_R < 0$)
- (0,5) b) Pas de déplacement de l'eq car l'activité du solide = 1
- (0,5) c) Pas de déplacement car c'est le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.
- (0,5) d) Pas de déplacement de l'eq car les P_i des gaz ne seront pas influencées.

Tout ou rien pour chaque réponse
 ⇒ la justif doit être correcte!

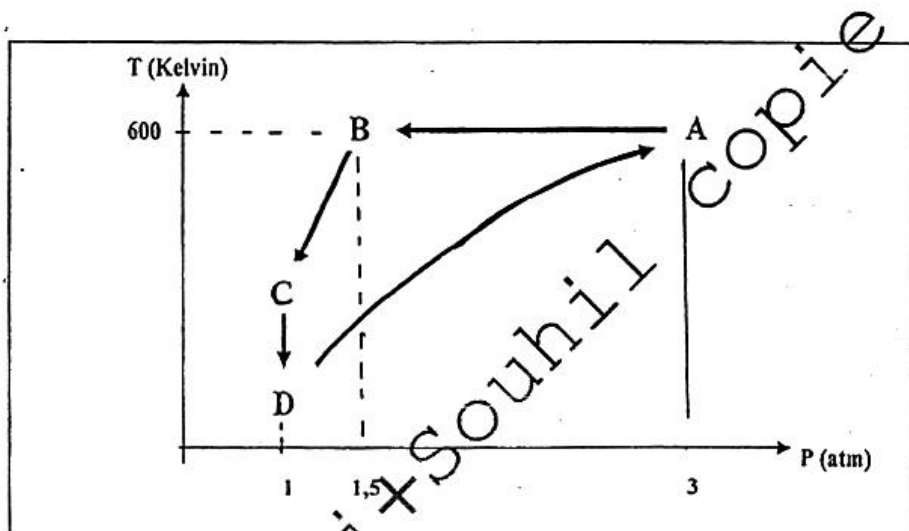
4/4

USTHB - Faculté de Chimie - Juin 2011
Première année - Licence ST
Examen Final de Thermodynamique (2° vague)

Exercice 1 : (10 points)

Une masse de 10 grammes d'hélium (gaz monoatomique parfait ; $\gamma = 5/3$) est dans un état thermodynamique initial A.

Ce gaz subit quatre transformations réversibles représentées sur le diagramme (T,P) suivant :



- 1- Quelle est la nature et le sens des transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$
- 2- Déterminer (en le justifiant!) la nature et le sens des transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$
- 3- Calculer les coordonnées (P ; V ; T) de chacun des quatre états thermodynamiques.
- 4- En utilisant le **Joule** comme unité d'énergie, calculer pour le gaz durant chacune des quatre transformations ainsi que le long du cycle : le travail (W) et la chaleur (Q) échangés, les variations d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS).
- 5- Dédire de vos calculs les fonctions d'état (justifier les réponses).

Données : $R = 0,082 \text{ litre. atm. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 $R = 8,32 \text{ Joule. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 Masse atomique de l'hélium = 4

Voir la suite au verso

Exercice 2 : (5 points)

A la température $T_0 = 298\text{K}$, la combustion de 64 g de méthanol liquide (CH_4O) libère 1452 kJ.

1. Ecrire la réaction de combustion du méthanol à T_0 .
2. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_0 .
3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation ΔH_f° du méthanol à T_0 .
4. Ecrire la réaction de combustion du méthanol à $T_1 = 338\text{K}$.
5. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_1 .
6. En déduire la variation d'énergie interne de la réaction de combustion à T_1 .

Données :

Masse molaire de $\text{CH}_4\text{O} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température de vaporisation du méthanol liquide (CH_4O) = 338K

Chaleur latente de vaporisation du méthanol : $\Delta H_{\text{vap}} \text{CH}_4\text{O} (\text{liq}) = 36,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation ΔH_f° à T_0 (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = -286$ et $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393$

Capacités calorifiques à pression constante exprimées en $\text{Joules}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Composé	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	$\text{CH}_4\text{O} (\text{liq})$
c_p	29,3	37,2	75,2	75,8

Exercice 3 : (5 points)

On considère l'équilibre suivant : $\text{CO}_2 (\text{gaz}) + \text{C} (\text{solide}) \xrightleftharpoons[2]{1} 2 \text{CO} (\text{gaz})$

1. Dans quel sens se déplacera cet équilibre si :
 - a) On ajoute à la réaction du CO.
 - b) On ajoute à la réaction un gaz inerte à pression constante.
 - c) On ajoute à la réaction un gaz inerte à volume constant.
 - d) On diminue la pression totale.
2. Le mélange initial, constitué de 3 moles de $\text{CO}_2 (\text{gaz})$ et de 2 moles de $\text{C} (\text{solide})$, est sous une pression totale de 1,5 atm. A l'équilibre thermodynamique, cette pression totale vaut 2,2 atm. Déduire alors la composition du système à l'équilibre.

Bon courage

Exercice 1

1. A → B: détente isotherme (0,25)

C → D: refroidissement isobare (0,25)

2. B → C: refroidissement isochore (0,5)
($T = \frac{V}{nR}$, P = droite)

D → A: compression adiabatique (0,5)
($T = P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ = courbe)

3. $n = \frac{10}{4} = 2,5 \text{ moles}$ (0,5)

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 41 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = 82 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$V_C = V_B \rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = 400 \text{ K} \quad (0,25)$$

$$V_D = V_A \left(\frac{P_A}{P_D}\right)^{\gamma^{-1}} = 79,26 \text{ l} \quad (0,5)$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{nR} = 386,634 \text{ K} \quad (0,25)$$

4. transformation A → B (dT=0)

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nR T_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -8650,48 \text{ J} \quad (5 \times 0,25)$$

$$Q = -W = +8650,48 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = +14,42 \text{ J K}^{-1}$$

transformation B → C (dV=0)

$$W = 0$$

$$\Delta U = nC_V(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_C - T_B) = -6240 \text{ J} \quad (5 \times 0,25)$$

$$Q = \Delta U = -6240 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_P(T_C - T_B) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_C - T_B) = -10400 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -12,55 \text{ J K}^{-1}$$

page 1

Transformation C → D (dp = 0)

$$\Delta U = nC_V(T_D - T_C) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_C) = -417 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_D - T_C) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_D - T_C) = -695,03 \text{ J} \quad (5 \times 0,25)$$

$$W = -P_C(V_D - V_C) = -nR(T_D - T_C) = +278,03 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -695,03 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_D}{T_C} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_D}{T_C} = -1,77 \text{ J K}^{-1}$$

Transformation D → A (ΣQ = 0)

$$Q = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta U = nC_V(T_A - T_D) = +665 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = +665 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_A - T_D) = +1109,5 \text{ J}$$

Cycle ABCDA

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta H = 0$$

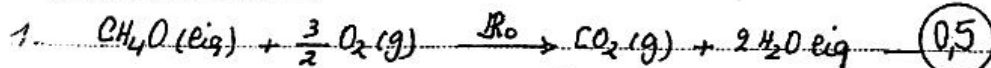
$$Q = +1775,45 \text{ J} \quad (0,75)$$

$$W = -1775,45 \text{ J}$$

5) H, S, et U sont des fonctions d'état car...

W et Q ne sont pas des fonctions d'état car...

Exercice 2



2. $n = \frac{64}{32} = 2 \text{ moles} \quad (0,25)$

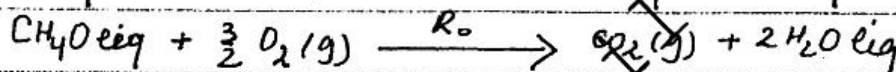
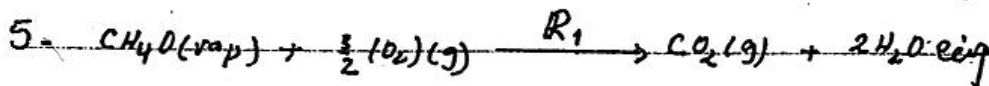
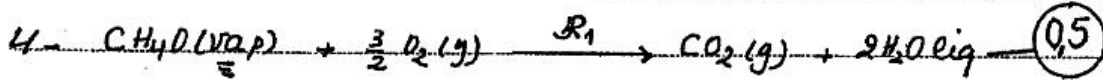
$$\Delta H^{\circ}_{\text{comb}}(T_0) = \frac{Q_V}{n} = -726 \text{ kJ/mole} \quad (0,25)$$

3 -

$$\Delta H_{R_0}^\circ = 2\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) - \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ \text{O}_2(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{liq})$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{liq})(T_0) = -2 \times 286 - 1 \times 393 - (-726) = -239 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{liq})(T_0) = -239 \text{ kJ/mole} \quad (0,5)$$



$$\Delta H_{R_1}^\circ = +\Delta H_{R_0}^\circ = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \Delta H_D + \Delta H_E$$

$$\Delta H_{R_0}^\circ = -726 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_A = +36,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_B = -758 \left(\frac{338-298}{298} \right) = 303,2 \text{ J}$$

$$\Delta H_C = \frac{3}{2} \times 995 \left(\frac{338-298}{298} \right) = 1758 \text{ J}$$

$$\Delta H_D = 1 \times 372 \left(\frac{338-298}{298} \right) = 1488 \text{ J}$$

$$\Delta H_E = 2 \times 752 \left(\frac{338-298}{298} \right) = 6016 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ(T_1) = -760,086 \text{ kJ/mole} \quad (1,5)$$

6 - $H = U + PV \Rightarrow \Delta H^\circ \approx \Delta U + RT\Delta n$ avec $\Delta n = -3/2$ (0,5) (0,25)

$$\Delta U_{\text{comb}}(T_1) = \Delta H_{\text{comb}}(T_1) - RT\Delta n = -760,086 + \frac{3}{2} \times 8,32 \times 338 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta U_{\text{comb}}(T_1) = -755,868 \text{ kJ/mole} \quad (0,25)$$

$$P \Delta V = nR \Delta T$$

page 3'

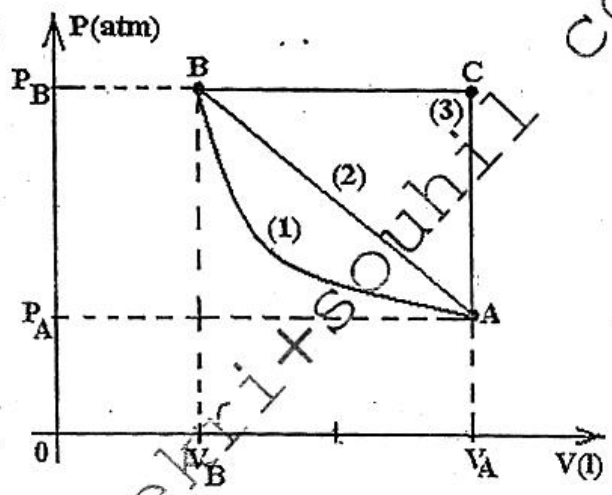


Examen de Rattrapage - LicST Chimie II - 2^{ème} Vague

Exercice 1: 06 points

On considère deux (02) moles d'un gaz parfait que l'on veut faire passer de l'état initial A de coordonnées (P_A, V_A, T_A) à l'état final B de coordonnées $(P_B = 3P_A, V_B, T_B = T_A)$ par trois chemins distincts notés respectivement chemin (1), chemin (2) et chemin (3) :

- Chemin (1) (courbe isotherme)
- Chemin (2) (droite dans le diagramme PV)
- Chemin (3) ($A \rightarrow C$ puis $C \rightarrow B$; comme indiqué sur la figure ci-dessous)



On donne : $T_A = 300 \text{ K}$ et $R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1. Pour le chemin (2), établir la relation qui lie la pression P au volume V [$P = f(V)$].
2. Calculer pour chacun des trois chemins, le travail W_{AB} et la chaleur Q_{AB} en fonction de R et T_A .
3. Calculer le travail W_{AA} et la chaleur Q_{AA} en fonction de R et T_A , pour chaque cycle formé par la combinaison de chemins suivants:
 cycle(12)=chemin(1)+chemin(2) ; cycle(23)=chemin(2)+chemin(3) et cycle(13)=chemin(1)+chemin(3).
4. Donner sous forme d'un tableau , pour les trois chemins et les trois cycles proposés, les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques, $W(\text{Cal})$, $Q(\text{Cal})$, $\Delta U(\text{Cal})$, $\Delta H(\text{Cal})$ et $\Delta S(\text{Cal} \cdot \text{K}^{-1})$.
5. Le premier principe est-il vérifié?. En déduire la propriété de chacune de ces grandeurs.

1

3

Exercice 2 : 06 points

Un morceau de plomb (Pb) pesant 2,5 kg et initialement à $t_0 = 35^\circ\text{C}$ est mis en contact avec une source infinie de chaleur de température $t_1 = 1830^\circ\text{C}$.

1. Tracer sur un axe des températures toutes les transformations physiques qu'a subies le plomb entre T_0 (K) et T_1 (K). Préciser l'état physique de ces transformations.
2. Calculer la variation d'enthalpie et d'entropie accompagnant cette transformation physique de T_0 (K) à T_1 (K).

Données : Masse molaire du plomb : 207,2 g/mol
Température de fusion du plomb : $T_f = 600$ K
Température de vaporisation du plomb : $T_v = 2016$ K
Capacité calorifique du plomb (solide) : $0,132 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique du plomb (liquide) : $0,151 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité calorifique du plomb (vapeur) : $0,122 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Chaleur de fusion du plomb : $29,05 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$
Chaleur de vaporisation du plomb : $934,85 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

Exercice 3 : 08 points

Etude d'un équilibre chimique en phase gazeuse parfaite.

L'acétylène (C_2H_2) peut être produit par pyrolyse du méthane (CH_4), principal constituant du gaz naturel, selon la réaction équilibrée suivante :



En utilisant les différentes données thermochimiques à 298 K (voir tableau en bas de page),

A / Calculer, à l'équilibre :

- 1) A $T_0 = 298$ K, l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de réaction et en déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_p(T_0)$.
- 2) Dans les conditions standards, dans quel sens cet équilibre est-il spontané ?
- 3) A $T = 1773$ K, l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de réaction et en déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_p(T)$.
 - 3a) En mettant initialement 5 moles de CH_4 dans le réacteur, calculer le coefficient de dissociation α du méthane.
 - 3b) La composition du mélange

B / Quel est l'effet sur l'équilibre d'une diminution de :

- a) La pression totale,
- b) la température,
- c) la quantité de matière de CH_4 .

Données thermochimiques à $T_0 = 298$ K

composé	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-74,8	226,7	0,0
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	186,2	200,8	130,6
$c_p / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	35,3	43,9	28,8

Corrigé et barème

Nota Béné : Veuillez respecter le barème S.V.P

Exercice 1 :

1. $P = f(V)$, chemin (2) évolution linéaire $\Rightarrow P = aV + b$
 Au point A $\Rightarrow P_A = aV_A + b$
 Au point B $\Rightarrow P_B = aV_B + b$
 $\Rightarrow P_B - P_A = a(V_B - V_A) \Rightarrow a = \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} = \frac{-3P_A}{V_A} \Rightarrow b = 4P_A$ 0,25 x 2
 $P = -\left(\frac{3P_A}{V_A}\right)V + 4P_A$ 0,5

2. chemin (1) : $W_{AB}(1) = \int -PdV = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -nRT_A \ln \frac{1}{3} \Rightarrow W_{AB}(1) = +2,2 RT_A$ 0,25
 $W_{AB}(1) = -Q_{AB}(1) \Rightarrow Q_{AB}(1) = -2,2 RT_A$ 0,125

chemin (2) : $W_{AB}(2) = \int -PdV = \int \left[-\left(\frac{3P_A}{V_A}\right)V + 4P_A\right] dV = \frac{4}{3} P_A V_A \Rightarrow W_{AB}(2) = +2,67 RT_A$ 0,25
 $W_{AB}(2) = -Q_{AB}(2) \Rightarrow Q_{AB}(2) = -2,67 RT_A$ 0,125

chemin (3) : $W_{AB}(3) = W_{AC}(3) + W_{CB}(3) = 0 - P_B(V_B - V_A) = 2 P_A V_A \Rightarrow W_{AB}(3) = +4 RT_A$ 0,25
 $W_{AB}(3) = -Q_{AB}(3) \Rightarrow Q_{AB}(3) = -4 RT_A$ 0,125

3 cycle (12) : $W_{AA}(12) = W_{AB}(1) - W_{AB}(2) = 2,2 RT_A - (+2,67 RT_A) \Rightarrow W_{AA}(12) = -0,47 RT_A$ 0,25
 $W_{AA}(12) = -Q_{AA}(12) \Rightarrow Q_{AA}(12) = +0,47 RT_A$ 0,125

cycle (23) : $W_{AA}(23) = W_{AB}(2) - W_{AB}(3) = +2,67 RT_A - (+4 RT_A) \Rightarrow W_{AA}(23) = -1,33 RT_A$ 0,25
 $W_{AA}(23) = -Q_{AA}(23) \Rightarrow Q_{AA}(23) = +1,33 RT_A$ 0,125

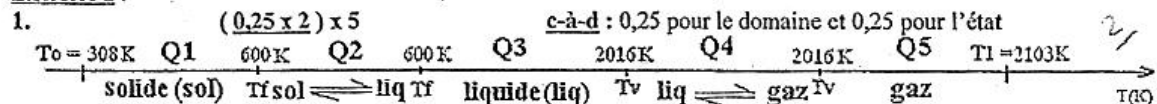
cycle (13) : $W_{AA}(13) = W_{AB}(1) - W_{AB}(3) = +2,2 RT_A - (+4 RT_A) \Rightarrow W_{AA}(13) = -1,8 RT_A$ 0,25
 $W_{AA}(13) = -Q_{AA}(13) \Rightarrow Q_{AA}(13) = +1,8 RT_A$ 0,125

4. Tableau :

Grandeurs	W (cal)	Q (cal)	ΔU (cal)	ΔH (cal)	ΔS (cal.K ⁻¹)
chemin (1)	+ 1313,4	- 1313,4	0	0	0
chemin (2)	+ 1594,0	- 1594,0	0	0	0
chemin (3)	+ 2388,0	- 2388,0	0	0	0
cycle (12)	- 280,6	+ 280,6	0	0	0
cycle (23)	- 794,0	+ 794,0	0	0	0
cycle (13)	- 1074,6	+ 1074,6	0	0	0
	6x0,125	6x0,125		0,25	

5. D'après les valeurs calculées sur le tableau, le premier principe de thermodynamique est vérifié. Nous constatons aussi que l'énergie libre (ΔU), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) sont des fonctions d'état, ne dépendent pas du chemin suivi. Alors que le travail (W) et la chaleur (Q) dépendent du chemin suivi. 0,5 x 2

Exercice 2 :



2. Enthalpie et entropie

$Q1 = m c_{p(Pb,s)} (T_f - T_0)$; $Q2 = m \Delta H_f$; $Q3 = m c_{p(Pb,liq)} (T_v - T_f)$; $Q4 = m \Delta H_v$; $Q5 = m c_{p(Pb,g)} (T_1 - T_v)$ (0,25 x 2) x 5
 $Q_{totale} = \sum Qi = 2500 [0,132 (600 - 308) + 29,05 + 0,151 (2016 - 600) + 934,85 + 0,122 (2103 - 2016)]$
 $Q_{totale} = 3067185 J = 3067,18 kJ$ 0,5
 $\Delta S1 = \int \delta Q1 / T = \int m c_{p(Pb,s)} dT / T = m c_{p(Pb,s)} \ln (T_f / T_0) = 2500 \times 0,132 \ln (600 / 308) = 220,05 J.K^{-1}$ 0,125 x 2
 $\Delta S2 = m Q2 / T_f = 2500 \times 29,05 / 600 = 121,04 J.K^{-1}$ 0,125 x 2
 $\Delta S3 = \int \delta Q3 / T = \int m c_{p(Pb,liq)} dT / T = m c_{p(Pb,liq)} \ln (T_v / T_f) = 2500 \times 0,151 \ln (2016 / 600) = 457,51 J.K^{-1}$ 0,125 x 2

$$\Delta S_4 = m Q_4 / T_v = 2500 \times 934,85 / 2016 = 1159,28 \text{ J.K}^{-1} \quad \underline{0,125 \times 2}$$

$$\Delta S_5 = \int \delta Q_5 / T = \int m c_{p(\text{pb}, g)} dT / T = m c_{p(\text{pb}, g)} \ln(T_1 / T_v) = 2500 \times 0,122 \ln(2103 / 2016) = 12,88 \text{ J.K}^{-1} \quad \underline{0,125 \times 2}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \sum \Delta S(i) = 1970,76 \text{ J.K}^{-1} = 1,97 \text{ kJ.K}^{-1} \quad \underline{0,5}$$

Exercice 3 :

A/ Calculer, à l'équilibre

1. A $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_R^\circ(298) = [n \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, g) + n \Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g)] - [n \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, g)] \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta H_R^\circ(298) = [226,7 + 0] - [2 \times -74,8] \Rightarrow \Delta H_R^\circ(298) = +376,3 \text{ kJ} \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta S_R^\circ(298) = [n S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, g) + n S^\circ(\text{H}_2, g)] - [n S^\circ(\text{CH}_4, g)] \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta S_R^\circ(298) = [200,8 + 3 \times 130,6] - [2 \times 186,2] \Rightarrow \Delta S_R^\circ(298) = +220,2 \text{ J.K}^{-1} \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta G_R^\circ(298) = \Delta H_R^\circ(298) - 298 \Delta S_R^\circ(298) \times 10^{-3} \quad \underline{0,25} \Rightarrow \Delta G_R^\circ(298) = +310,68 \text{ kJ} \quad \underline{0,25}$$

$$K_p(298) = \exp(-\Delta G_R^\circ(298) / 298 R) \quad \underline{0,25} \Rightarrow K_p(298) = 3,27 \cdot 10^{-55} \quad \underline{0,25}$$

2. L'enthalpie libre standard à 298 K ($\Delta G_R^\circ(298)$) étant positif, la réaction est spontanée dans le sens (2). 0,5

3. A $T = 1773 \text{ K}$

Loi de Kirchoff

$$d(\Delta H_R^\circ(1773)) = \Delta C_p dT \Rightarrow \Delta H_R^\circ(1773) = \Delta H_R^\circ(298) + \int \Delta C_p dT = \Delta H_R^\circ(298) + \Delta C_p (T - T_0) \quad \underline{0,125}$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i c_p(\text{produits}) - \sum \nu_i c_p(\text{réactifs}) = [c_p(\text{C}_2\text{H}_2, g) + 3 c_p(\text{H}_2, g)] - [2 c_p(\text{CH}_4, g)] \quad \underline{0,125}$$

$$\Delta S_R^\circ(1773) = \Delta S_R^\circ(298) + \int \Delta C_p dT / T = \Delta S_R^\circ(298) + \Delta C_p \ln T / T_0 \quad \underline{0,125}$$

$$\Delta G_R^\circ(1773) = \Delta H_R^\circ(1773) - 1773 \Delta S_R^\circ(1773) \times 10^{-3} \quad \underline{0,125}$$

$$K_p(1773) = \exp[-\Delta G_R^\circ(1773) / 1773 R] \quad \underline{0,125}$$

Applications numériques :

$$\Delta C_p = [43,9 + 3 \times 28,8] - [2 \times 35,3] \Rightarrow \Delta C_p = 59,7 \text{ J.K}^{-1} \quad \underline{0,25}$$

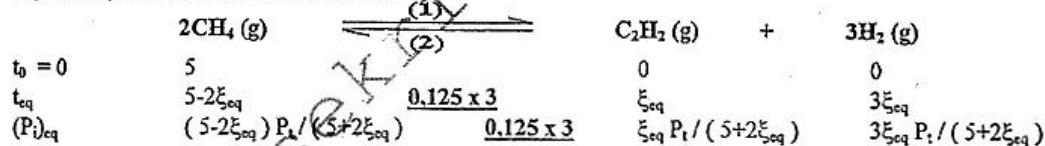
$$\Delta H_R^\circ(1773) = +376,3 + 59,7 \times 10^{-3} (1773 - 298) = +464,36 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_R^\circ(1773) = +464,36 \text{ kJ} \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta S_R^\circ(1773) = 220,2 + 59,7 \ln(1773 / 298) = 326,66 \text{ J.K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_R^\circ(1773) = 326,66 \text{ J.K}^{-1} \quad \underline{0,25}$$

$$\Delta G_R^\circ(1773) = +464,36 - 1773 \times 326,66 \times 10^{-3} \Rightarrow \Delta G_R^\circ(1773) = -114,82 \text{ kJ} \quad \underline{0,25}$$

$$K_p(1773) = \exp(-(-114,82) / 1773 \times 8,31 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow K_p(1773) = 2423,71 \quad \underline{0,25}$$

3a) calcul du coefficient de dissociation α



$$K_p(1773) = \frac{[\xi_{\text{eq}} P_t / (5 + 2\xi_{\text{eq}})] [3\xi_{\text{eq}} P_t / (5 + 2\xi_{\text{eq}})]^3}{[(5 - 2\xi_{\text{eq}}) P_t / (5 + 2\xi_{\text{eq}})]^2} \quad \underline{0,25}$$

$$\Rightarrow K_p(1773) = 27 \xi_{\text{eq}}^4 P_t^2 / (25 - 4\xi_{\text{eq}}^2)^2 \Rightarrow K_p(1773) = 27 \xi_{\text{eq}}^4 P_t^2 / (25 - 4\xi_{\text{eq}}^2)^2$$

$$\Rightarrow \xi_{\text{eq}}^4 / (25 - 4\xi_{\text{eq}}^2)^2 = K_p(1773) / 27 P_t^2 \Rightarrow \xi_{\text{eq}}^2 / (25 - 4\xi_{\text{eq}}^2) = [K_p(1773) / 27 P_t^2]^{1/2}$$

$$\text{comme } [K_p(1773) / 27 P_t^2]^{1/2} = (2423,71 / 27 \times 1^2)^{1/2} = 9,47 \Rightarrow \xi_{\text{eq}}^2 = 9,47 (25 - 4\xi_{\text{eq}}^2) = 47,35 - 37,88 \xi_{\text{eq}}^2$$

$$\Rightarrow 38,88 \xi_{\text{eq}}^2 = 47,35 \quad \underline{0,25} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = (47,35 / 38,88)^{1/2} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 1,1 \Rightarrow \alpha = 2 \xi_{\text{eq}} / 5 = 0,44 \Rightarrow \alpha = 44\% \quad \underline{0,5}$$

3b) composition à l'équilibre

composé	C_2H_2	CH_4	H_2	
t_{eq}	$5(1 - \alpha) = 2,8$	$2,5 \alpha = 1,1$	$7,5 \alpha = 3,3$	$\underline{0,125 \times 3}$

B / Déplacement de l'équilibre

a) diminution de $P_t \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles \Rightarrow le sens (1) est favorisé 0,5

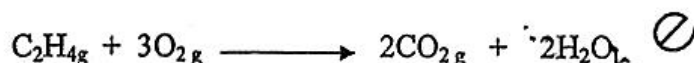
b) diminution de la température \Rightarrow sens exothermique favorisé \Rightarrow sens (2) 0,5

c) diminution de la température de moles de $\text{CH}_4 \Rightarrow$ sens de la formation de CH_4 favorisé \Rightarrow sens (2) 0,5

Epreuve de rattrapage de Chimie II

Exercice I (4 pts)

On considère la réaction de combustion de l'éthylène gazeux :



- I-1°/ Calculer l'enthalpie standard de combustion de l'éthylène gazeux, $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{g})$, à partir des enthalpies standards de formation.
- I-2°/ Calculer l'enthalpie standard de formation de la double liaison C=C.

Données :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_l) &= -68,32 \text{ kcal/mol}; & \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2\text{g}) &= -94,05 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4\text{g}) &= 12,5 \text{ Kcal/mol}; & \Delta H^\circ_f(\text{C-H}) &= -99 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H^\circ_f(\text{H-H}) &= -104 \text{ kcal/mol}; & \Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{C}_{\text{graphite}}) &= 173,1 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Exercice II (8 pts)

Une mole de gaz parfait (CO_2), initialement à l'état A caractérisé par $P_A = 2 \text{ atm}$ et $T_A = 300 \text{ K}$, subit les transformations réversibles suivantes :

- A \longrightarrow B Compression isotherme jusqu'à la pression $P_B = 10 \text{ atm}$
- B \longrightarrow C Détente adiabatique jusqu'à P_C
- C \longrightarrow A Retour à l'état initial par un chauffage isobare.

II-1°/ Représenter ce cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron (P,V).

II-2°/ Déterminer les coordonnées des différents états A, B, C et D.

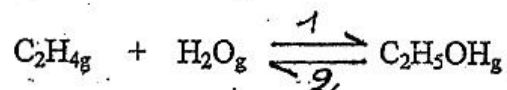
II-3°/ Calculer (en joules) le travail, la quantité de chaleur, la variation d'énergie interne et la variation d'entropie pour chaque étape.

Données :

$$C_v = \frac{3}{2}R; \quad R = 0.082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice III (8pts)

On considère la réaction qui conduit à l'équilibre suivant :



III-1°/ Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.

III-2°/ Calculer les constantes d'équilibre à 298 K et à 573 K.

III-3°/ Afin de favoriser la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHg}$, comment faut-il agir sur la température et sur la pression.

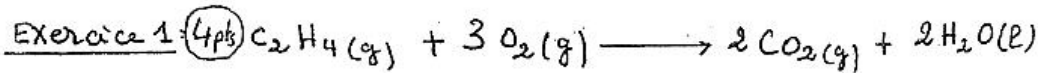
III-4°/ On suppose qu'à l'instant initial, on mélange à 573 K, une mole de $\text{C}_2\text{H}_4\text{g}$ et une mole de H_2Og .

III-4-1 Calculer, en moles, la composition du mélange à l'équilibre, sachant que la pression finale est de 200 atm.

Données à 298 K et 1 atm :

Composés	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ.mol ⁻¹)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{g}$	52.28	68.12
H_2Og	-241.83	-228.59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OHg}$	-235.08	-168.45

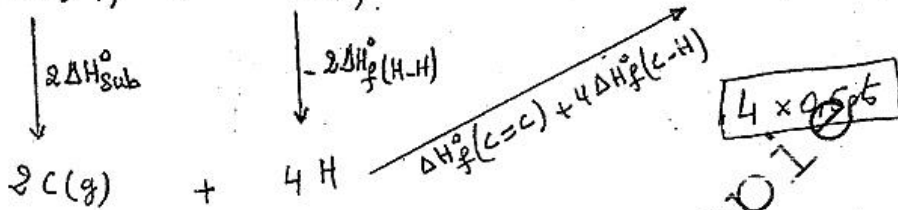
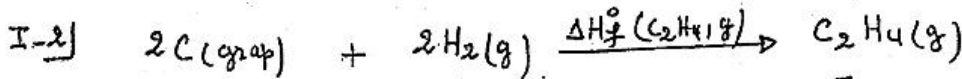
Corrigé de l'épreuve de rattrapage



I-1) $\Delta H_R^\circ = \Delta H_{comb}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(CO_2, g) + 2\Delta H_f^\circ(H_2O, l) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4, g)$ [0,5pt]

$\Delta H_{comb}^\circ = 2(-94,05) + 2(-68,32) - 12,5$

$\Delta H_{comb}^\circ = -337,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ [0,5pt]



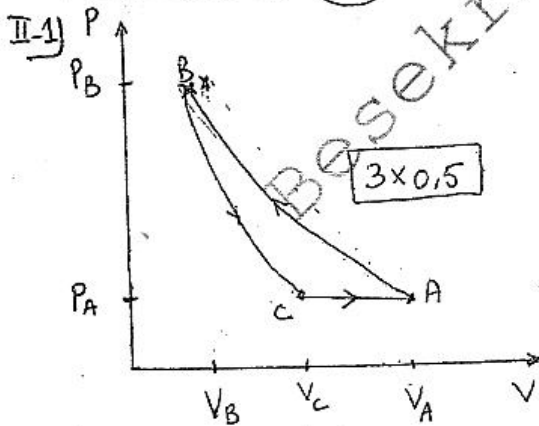
$\Delta H_f^\circ(C_2H_4, g) = 2\Delta H_{sub}^\circ(C, \text{graph}) - 2\Delta H_f^\circ(H-H) + \Delta H_f^\circ(C=C) + 4\Delta H_f^\circ(C-H)$

$\Delta H_f^\circ(C=C) = \Delta H_f^\circ(C_2H_4, g) - 2\Delta H_{sub}^\circ(C, \text{graph}) + 2\Delta H_f^\circ(H-H) - 4\Delta H_f^\circ(C-H)$ [0,5]

$\Delta H_f^\circ(C=C) = 12,5 - 2(173,1) + 2(-104) - 4(-99)$

$\Delta H_f^\circ(C=C) = -145,7 \text{ kcal/mol}$ [0,5]

Exercice 2: (8pts)



II-2)

A \rightarrow B : Transformation isotherme

$T_A = T_B$

$T_B = 300 \text{ K}$ [0,25]

$P_A V_A = n R T_A$ [0,25]

$\Rightarrow V_A = \frac{0,082 \times 300}{2} = 12,3 \text{ L}$

$P_A V_A = P_B V_B = P V_B = \frac{2 \times 12,3}{10}$

$V_B = 2,46 \text{ L}$ [0,25]

• B → C : détente adiabatique réversible

• C → A : chauffage isobare $P_C = P_A = \boxed{2 \text{ atm}}$

$$\textcircled{0,25} P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^\gamma = \frac{P_B}{P_C} = 5$$

$$\Rightarrow \gamma \text{Log } V_C - \gamma \text{Log } V_B = \text{Log } 5$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = \frac{R + 3/2 R}{3/2 R} = \frac{5}{3} = \boxed{1,66} \textcircled{0,5}$$

$$\boxed{V_C = 6,46 \text{ l}} \textcircled{0,25}$$

$$T_C = \frac{P_C \cdot V_C}{R} = \frac{2 \times 6,46}{0,082} = \boxed{157,6 \text{ K}} \textcircled{0,25}$$

II-3) A → B : transformation isotherme $\Delta T = 0$

$$\Delta U_A^B = n C_v (T_B - T_A) = 0 \textcircled{0,25}$$

$$W_A^B = -Q_A^B = -RT \ln \frac{V_B}{V_A} \textcircled{0,25}$$

$$W_A^B = 8,314 \times 300 \times \ln 5 = \boxed{4014,26 \text{ J}} \textcircled{0,25}$$

$$Q_A^B = \boxed{-4014,26 \text{ J}} \textcircled{0,25}$$

$$\Delta S_A^B = n R \ln \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \Delta S_A^B = 8,314 \ln \frac{2,46}{12,3} = \boxed{-13,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \textcircled{0,25}$$

B → C : transformation adiabatique $\delta Q = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_B^C = 0 \textcircled{0,25} \\ \Delta S_B^C = 0 \textcircled{0,25} \end{array} \right. ; \Delta U_B^C = W_B^C$$

$$\Delta U_B^C = n C_v (T_C - T_B) \textcircled{0,25}$$

$$\Delta U_B^C = \frac{3}{2} R (157,6 - 300)$$

$$\boxed{W_B^C = -1775,87 \text{ J}} \textcircled{0,25}$$

$$\boxed{\Delta U_B^C = -1775,87 \text{ J}} \textcircled{0,25}$$

C → A: transformation isobare ⇒ = 0

(3)

$$\Delta U_c^A = n c_v (T_A - T_c) = \boxed{1775,87 \text{ J}} \quad (0,25)$$

$$W_c^A = -P(V_A - V_c) = -2(12,3 - 6,46) = -11,68 \text{ l.atm}$$

$$\boxed{W_c^A = -1184,35 \text{ J}} \quad (0,25)$$

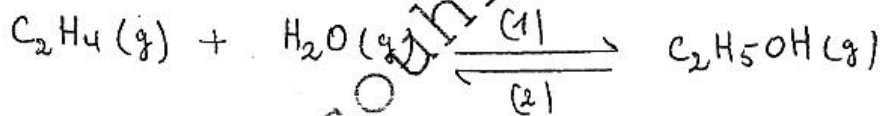
$$(0,25) \quad \varphi_c^A = \Delta U_c^A - W_c^A = \boxed{2960,22 \text{ J}} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_c^A = n c_p \ln \frac{T_A}{T_c} \Rightarrow \Delta S_c^A = \frac{5}{2} R \ln \frac{300}{273} = 157,6$$

avec $c_p = \frac{5}{2} R$ (0,25)

$$\boxed{\Delta S_c^A = 157,6 \text{ J.K}^{-1}} \quad (0,25)$$

Exercice 3: (8pts)



$$\text{III-1)} \quad \Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \quad (0,5)$$

$$\boxed{\Delta G_R^\circ = -7,98 \text{ kJ/mole}} \quad (0,5)$$

$$\text{III-2)} \quad \Delta G_R^\circ(298\text{K}) = -RT \ln K(298\text{K}) \quad (0,5)$$

$$K(298) = e^{-\Delta G_R^\circ(298)/RT} = e^{7,98 \times 10^3 / 298 \times 8,314}$$

$$\boxed{K(298) = 2,5} \quad (0,5)$$

$$\ln K(573\text{K}) = \ln K(298\text{K}) - \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{298} \right) \quad (0,5)$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, g) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) \quad (0,5) \quad (4)$$

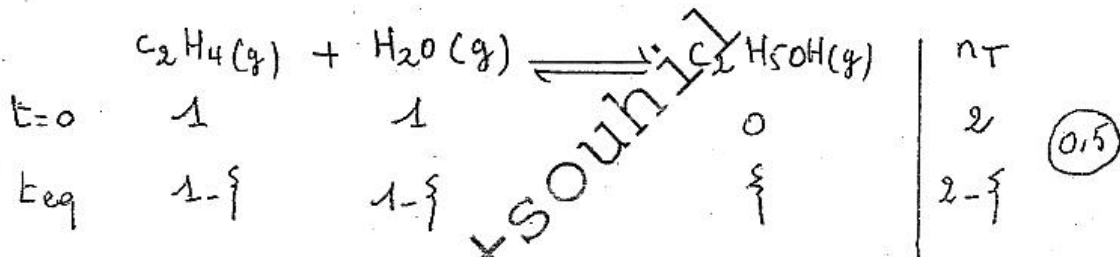
$$\Delta H_R^\circ = -45,53 \text{ kJ/mole} \quad (0,5)$$

$$K(573\text{K}) \approx 3,71 \times 10^{-3} \quad (0,5)$$

III-3) a) $\Delta H_R^\circ < 0$, une diminution de la température favorise la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ (0,5)

b) Δn est négatif, une augmentation de la pression favorise la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ (0,5)

III-4. composition du mélange à l'équilibre:



$$K = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\xi/2-\xi) \cdot P_T}{(1-\xi)^2 (2-\xi)^2 \cdot P_T^2} = \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2 \cdot P_T} \quad (0,5)$$

$$-1,746 \xi^2 - 3,492 \xi + 0,746 = 0$$

$$\Rightarrow \xi = 0,243 \quad (0,5)$$

à l'équilibre: $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,243 \text{ mole} \quad (0,5)$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,757 \text{ mole} \quad (0,5)$$



Exercice 1:

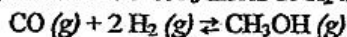
1. Calculer l'enthalpie standard de combustion de l'éthylène gazeux, $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}))$ à partir des enthalpies standard de formation suivantes : $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -68,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 12,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Réaction de combustion de l'éthylène gaz : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

2. Calculer l'enthalpie standard de formation de la double liaison C = C à partir de l'enthalpie standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{gaz})$ et des grandeurs ci-dessous : $\Delta H_f^{\circ}(\text{C-H}) = -99 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^{\circ}(\text{H-H}) = -104 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C, graphite}) = 171,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Exercice 2:

On fait réagir n_0 moles de CO et n_0 moles de H_2 à 700 K. L'équilibre suivant s'établit :



A l'équilibre la pression totale est $P_T = 200 \text{ atm}$ et la constante d'équilibre $K(700 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-3}$

1. Dresser un tableau indiquant, en fonction de n_0 et $\alpha = \xi_e/n_0$:
- le nombre de moles de chaque espèce et le nombre de moles total avant réaction et à l'équilibre,
 - les fractions molaires à l'équilibre,
 - les pressions partielles à l'équilibre.
- Où ξ_e est l'avancement de la réaction à l'équilibre.
2. Donnez l'expression de $K(T)$ en fonction de α et de P_T .
3. Calculer la pression partielle de chaque constituant à l'équilibre pour $\alpha = 0,44$.
4. Dans quel sens se déplace la réaction, si on augmente la température, sachant que l'enthalpie standard de la réaction dans le sens 1 (\rightarrow) est $\Delta H_R^{\circ} = -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$? Justifier votre réponse.

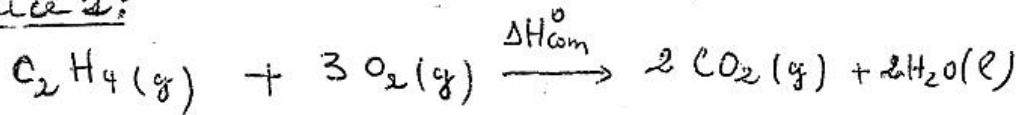
Exercice 3:

Une mole d'un gaz parfait, initialement à l'état A caractérisé par $P_A = 1 \text{ atm}$ et $V_A = 44,8$ litres, subit les transformations réversibles successives suivantes :

- A \rightarrow B Détente adiabatique jusqu'à la température $T_B = 415 \text{ K}$
 - B \rightarrow C Chauffage isobare jusqu'à la température $T_C = 515 \text{ K}$
 - C \rightarrow D Chauffage isochore jusqu'à l'état D caractérisé par $T_D = T_A$.
 - D \rightarrow A Retour à l'état initial par une compression isotherme.
1. Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron $P = f(V)$
2. Déterminer les coordonnées des différents états A, B, C et D.
3. Calculer (en Joules) le travail, la quantité de chaleur, la variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie pour chaque étape ainsi que pour le cycle. Présenter les résultats dans un tableau.

Données : $C_p = 21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; 1 litre atm = 101,3 joules.

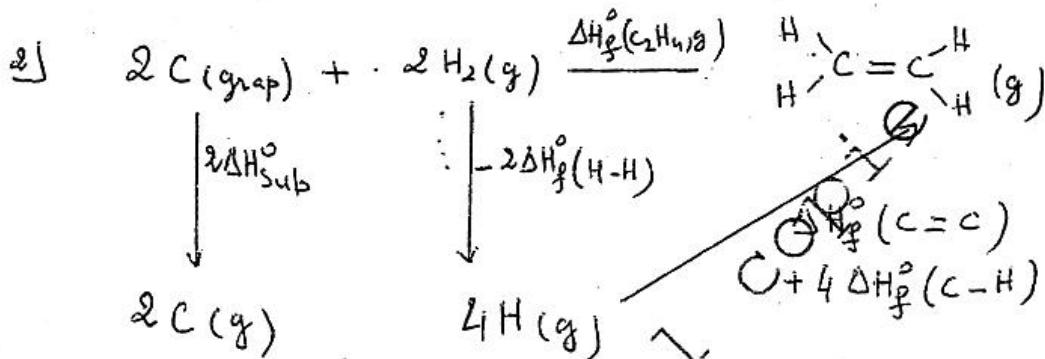
Exercice 1:



1) $\Delta H_{comb}^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(CO_2, g) + 2\Delta H_f^{\circ}(H_2O, l) - \Delta H_f^{\circ}(C_2H_4, g)$

$$\Delta H_{com}^{\circ} = 2 \times (-94,05) + 2(-68,2) - 12,5$$

$$\Delta H_{com}^{\circ} = -188,1 - 136,4 - 12,5 = -337 \text{ Kcal/mole.}$$



$$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_4, g) = 2\Delta H_{sub}^{\circ}(C, \text{graph}) - 2\Delta H_f^{\circ}(H-H) + 4\Delta H_f^{\circ}(C-H) + \Delta H_f^{\circ}(C=C)$$

A.N: $\begin{cases} \Delta H_f^{\circ}(C=C) = 142 \text{ Kcal/mole.} \\ E_{C=C} = 142 \text{ Kcal/mole.} \end{cases}$

Exercice 2:

1°

	$CO(g)$	$+ 2H_2(g) \xrightleftharpoons[\frac{1}{2}]{1} CH_3OH(g)$	nb de mols Total
$t=0$	n	n	$2n$
$t \text{ equi}$	$n(1-d)$	$n(1-2d)$	$2n(1-d)$
Fractions molaires	$\frac{1-d}{2(1-d)}$	$\frac{1-2d}{2(1-d)}$	$\frac{d}{2(1-d)}$
Pressions partielles	$\frac{1-d}{2(1-d)} \cdot P_T$	$\frac{1-2d}{2(1-d)} \cdot P_T$	$\frac{d}{2(1-d)} \cdot P_T$

$$2^{\circ}) \quad K_p(T) = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} \Rightarrow K_p(T) = \frac{4d(1-d)}{(1-2d)^2} \times \frac{1}{P_T^2}$$

$$3^{\circ}) \quad d = 0,44 \quad \text{et} \quad P_T = 200 \text{ Atm}$$

$$P_{\text{CO}} = 100 \text{ Atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 21,43 \text{ Atm}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 78,57 \text{ Atm}$$

$$4^{\circ}) \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R^{\circ}}{RT^2} \quad \Delta H_R^{\circ} < 0 \quad (\text{exothermique})$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \Rightarrow K_p(T) \text{ fonction d\u00e9croissante de la temp\u00e9rature}$$

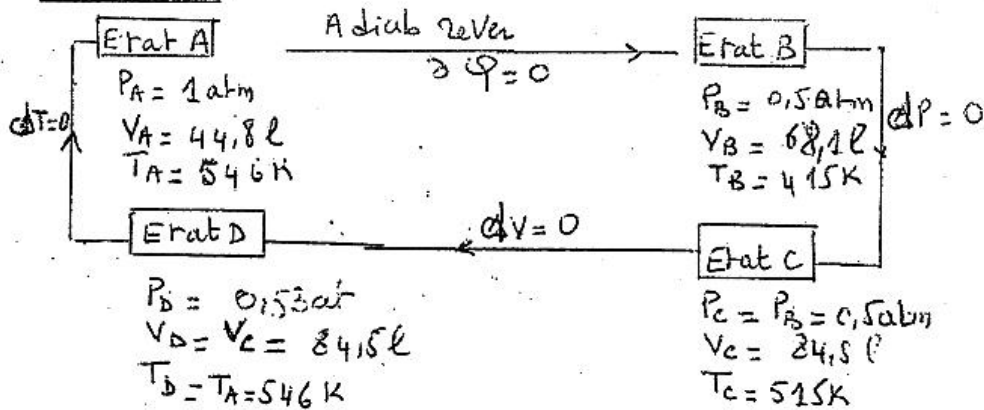
\Rightarrow quand $T \uparrow$ $K_p(T) \downarrow$ et l'\u00e9quilibre sera d\u00e9plac\u00e9 dans le sens 2.

[en accord avec la loi de Van't Hoff :

l'augmentation de la temp\u00e9rature favorise le d\u00e9placement de l'\u00e9quilibre dans le sens endothermique]

Correction Epreuve de Raffinage

Exercice 3:



$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

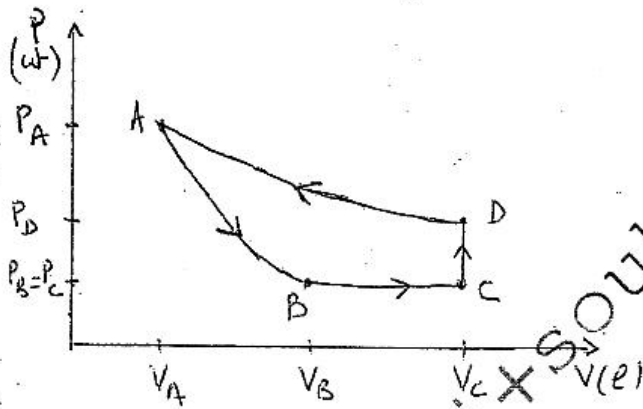
$$\downarrow$$

$$V_B = V_A \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_p - R}$$

$$\gamma = 1,65$$

Diagramme de Clapeyron:



$$C_p = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_v = 12,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* La transformation $A \rightarrow B$

$$\varphi_H^B = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_A^B = 0$$

$$\Delta U_A^B = W_A^B = C_v (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta U_A^B = W_A^B = -1661,08 \text{ J}$$

$$\Delta H_A^B = \gamma \Delta U_A^B \Rightarrow \Delta H_A^B = -2749,08 \text{ J}$$

* Transformation $B \rightarrow C$

$$W_B^C = -P_B (V_C - V_B) = -8,2 \text{ l} \cdot \text{atm} \Rightarrow W_B^C = -831,48 \text{ J}$$

$$\Delta U_B^C = C_v (T_C - T_B) \Rightarrow \Delta U_B^C = 1268,6 \text{ J}$$

$$\varphi_B^C = \Delta U - W \Rightarrow \varphi_B^C = 2100,08 \text{ J}; \quad \Delta H_B^C = 2099,53 \text{ J}$$

$$\Delta S^C = n C_p \ln \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow \Delta S^C = 4,533 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

* Transformation C \rightarrow D

$$W_C^D = 0$$

$$\Delta U_C^D = Q_C^D = C_V (T_D - T_C) \Rightarrow \Delta U_C^D = Q_C^D = 393,26 \text{ J}$$

$$\Delta H_C^D = \gamma \Delta U_C^D \Rightarrow \Delta H_C^D = 650,85 \text{ J}$$

$$\Delta S_C^D = n C_V \ln \frac{T_D}{T_C} \Rightarrow \Delta S_C^D = 0,741 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

* Transformation D \rightarrow A

$$\Delta U_D^A = \Delta H_D^A = 0$$

$$W_D^A = -n R T_A \ln \frac{V_A}{V_D} \Rightarrow W_D^A = -2880 \text{ J}$$

$$Q_D^A = -2880 \text{ J}$$

$$\Delta S_D^A = n R \ln \frac{V_A}{V_D} \Rightarrow \Delta S_D^A = -5,275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

* Pour le cycle:

$$W_{\text{cycle}} = W_A^B + W_B^C + W_C^D + W_D^A \quad , \quad Q_{\text{cycle}} = \sum Q_i$$

$$W_{\text{cycle}} = +387,44 \text{ J}$$

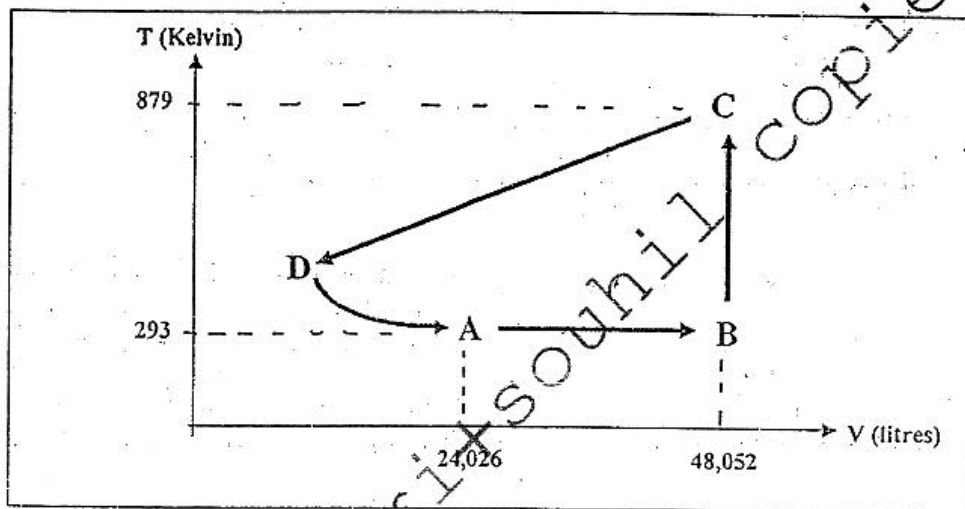
$$Q_{\text{cycle}} = -387,21 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta H_{\text{cycle}} = \Delta S_{\text{cycle}} = 0$$

USTHB - Faculté de Chimie - Juin 2011
Première année - Licence ST
Examen Final de Thermodynamique (1^o vague)

Exercice 1 : (10 points)

Une masse de 64 grammes d'oxygène (gaz diatomique parfait ; $\gamma = 7/5$) est dans un état thermodynamique initial A. Ce gaz subit quatre transformations *réversibles* représentées sur le diagramme (T,V) suivant :



- 1- Quelle est la nature et le sens des transformations $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$
- 2- Déterminer (*en le justifiant!*) la nature et le sens des transformations $C \rightarrow D$ et $D \rightarrow A$
- 3- Calculer les coordonnées (P ; V ; T) pour chacun des quatre états thermodynamiques.
- 4- Calculer pour le gaz durant chacune des quatre étapes puis durant le cycle (*utiliser le Joule*) : le travail (\underline{W}) et la chaleur (\underline{Q}) échangés, les variations d'énergie interne ($\underline{\Delta U}$), d'enthalpie ($\underline{\Delta H}$) et d'entropie ($\underline{\Delta S}$).
- 5- Dédurre de vos calculs les fonctions d'état (justifier les réponses).

Données : $R = 0,082 \text{ litre. atm. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 $R = 8,32 \text{ Joule. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 Masse atomique de l'oxygène = 16

Voir la suite au verso

Exercice 2 : (5 points)

La combustion, dans un calorimètre (volume constant), d'une pastille de 24,40 g d'acide benzoïque $C_7H_6O_2$ (solide) dans de l'oxygène dégage 655,5 kJ à $T_0 = 298K$.

1. Ecrire la réaction de combustion de cet acide à la température T_0 .
2. Calculer la valeur de l'énergie interne molaire de combustion ΔU°_{comb} de cet acide à T_0 .
3. Déduire la valeur de l'enthalpie molaire de combustion ΔH°_{comb} de cet acide à T_0 .
4. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation ΔH°_f de l'acide benzoïque à T_0 .
5. Ecrire la réaction de combustion de l'acide benzoïque à la température $T_1 = 380K$.
6. Calculer l'enthalpie standard molaire de combustion de cet acide à $T_1 = 380K$.

Données :

$R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Température de fusion de $C_7H_6O_2$ (solide) = 395K

Chaleur latente de vaporisation de l'eau liquide à 373 K: $\Delta H_{vap} H_2O(l) = 41,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de $C_7H_6O_2 = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation à $T_0 = 298K$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H^\circ_f(H_2O\text{-liq}) = -286 \\ \Delta H^\circ_f(CO_2\text{-gaz}) = -393 \end{array} \right.$$

Capacités calorifiques

Composé	$C_7H_6O_2$ (sol)	H_2O (liq)	CO_2 (g)	O_2 (g)	H_2O (vap)
C_p ($\text{Joule}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	148,0	75,2	44,3	30,1	30,2

Exercice 3 : (5 points)

Etant donné l'équilibre suivant réalisé à 298K : $HgO_{(solide)} \xrightleftharpoons[2]{1} Hg_{(liquide)} + O_{2(gaz)}$

1. Equilibrer la réaction.
2. Calculer la pression d'oxygène en équilibre avec $HgO_{(solide)}$ à 298K.
3. Dans quel sens évoluera l'équilibre si :
 - a) On élève la température.
 - b) On élève la pression totale.
 - c) On ajoute du HgO (solide) à température constante.
 - d) On ajoute du Hg (liquide) à température constante.

On donne à 298K : ($R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	HgO (solide)	Hg (liquide)	O_2 (gaz)
ΔH°_f (kJoule.mol ⁻¹)	-90,71	0	0
S°_f (Joule.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	72,00	77,40	205,03

Bon courage

Thermodynamique juin 2011 - 1^o vague

Exercice 1

1. $A \rightarrow B$: détente isotherme — (0,25)

$B \rightarrow C$: chauffage isochore — (0,25)

2. $C \rightarrow D$: refroidissement isobare ($T = \frac{P}{nR} V = \text{droite}$) — (0,5)

$D \rightarrow A$: détente adiabatique ($T = \frac{cV}{V^{\gamma-1}} = \text{courbe}$) — (0,5)

3. $n = \frac{64}{32} = 2 \text{ moles}$ — (0,5)

$$P_A = \frac{nRT_A}{V_A} = 2 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = 1 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 3 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_C = P_D \text{ et } V_D = V_A \left(\frac{P_A}{P_D} \right)^{1/\gamma} = 17,985 P \quad (0,5)$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{nR} = 329 \text{ K} \quad (0,25)$$

4. transformation $A \rightarrow B$ ($dT=0$)

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -3379,45 \text{ J}$$

$$Q = -W = +3379,45 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = +11,53 \text{ J K}^{-1}$$

(5 × 0,25)

transformation $B \rightarrow C$: ($dV=0$)

$$W = 0$$

$$\Delta U = nC_V (T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_C - T_B) = 24377,6 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U = 24377,6 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_P (T_C - T_B) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_C - T_B) = 34128,6 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_C}{T_B} = 45,70 \text{ J K}^{-1}$$

(5 × 0,25)

transformation C → D (dp = 0)

$$\Delta U = nC_V(T_D - T_C) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_D - T_C) = -92880 \text{ J}$$

$$W = -P_C(V_D - V_C) \times \frac{8,32}{0,082} = 9152 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -32032 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_D - T_C) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_D - T_C) = -32032 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_D}{T_C} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_D}{T_C} = 57,23 \text{ J K}^{-1}$$

(5,025)

transformation A → B (Q = 0)

$$Q = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta U = nC_V(T_A - T_B) = -1497,6 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_A - T_B) = -2096,6 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = -1497,6 \text{ J}$$

(5,025)

cycle ABCDA

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$W = 4274,95 \text{ J}$$

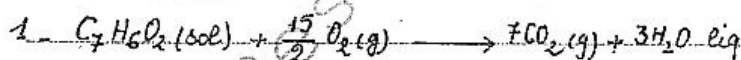
$$Q = -4274,95 \text{ J}$$

(0,75)

(0,75)

5 - U, H et S sont des fonctions d'état car...
Q et W ne sont pas des fct d'état car...

Exercice 2.



$$2 - n = \frac{2440}{122} = 0,2 \text{ mole} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{comb} = \frac{Q_V}{n} = \frac{-655,5}{0,2} = -3277,5 \text{ kJ/mole} \quad (0,25)$$

$$3 - H = U + PV \Rightarrow \Delta H \approx \Delta U + RT\Delta n \quad (0,5)$$

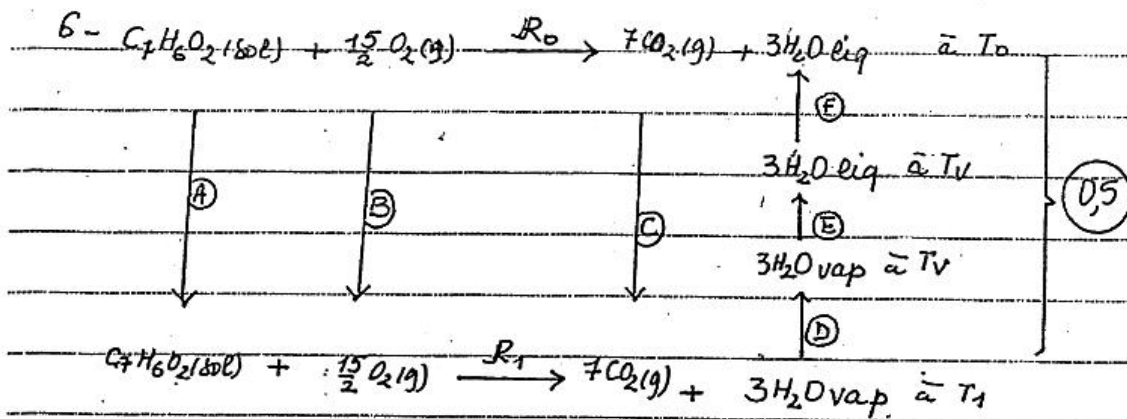
$$\text{avec } \Delta n(g) = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{comb} = -3277,5 - \frac{8,32 \times 298}{2} \cdot 10^{-3} = -3278,74 \text{ kJ/mole} \quad (0,25)$$

$$4 - \Delta H_R = \Delta H_{comb} = 3\Delta H_f H_2O(l) + 7\Delta H_f CO_2(g) - \frac{15}{2}\Delta H_f O_2(g) - \Delta H_f C_7H_{16}(l)$$

$$\Rightarrow \Delta H_f C_7H_{16}(l) = -3 \times 286 - 7 \times 393 + 3278,74 = -330,26 \text{ kJ/mole} \quad (0,5)$$

- page 2 -



$$\Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \Delta H_D + \Delta H_E + \Delta H_F = \Delta H_{R_0}$$

$$\text{d'où } \Delta H_{R_1} = \Delta H_{R_0} - \Delta H_A - \Delta H_B - \Delta H_C - \Delta H_D - \Delta H_E - \Delta H_F$$

avec :

$$\Delta H_{R_0} = -3978,74 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_A = 1 \times 148(380 - 298) = 12136 \text{ J}$$

$$\Delta H_B = \frac{15}{2} \times 30,1(380 - 298) = 18511,5 \text{ J}$$

$$\Delta H_C = 7 \times 44,3(380 - 298) = 25428,2 \text{ J}$$

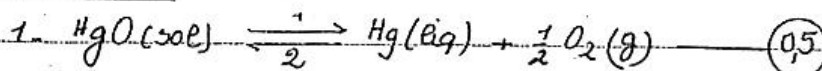
$$\Delta H_D = +3 \times 30,2(380 - 330) = 4530 \text{ J}$$

$$\Delta H_E = -3 \times 41800 = -125400 \text{ J}$$

$$\Delta H_F = 3 \times 75,2(298 - 373) = -16920 \text{ J}$$

$$\Delta H_{comb}(T_1) = -3191,86 \text{ kJ/mole} \quad (1,5)$$

Exercice 3



$$2. \quad K_p = P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT_0}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T_0 \Delta S^0 \quad (1)$$

$$= 90710 - 298(107,915) = +58551,33 \text{ J} \quad (0,5)$$

$$K_p = P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{58551,33}{8,32 \times 298}\right)$$

$$\Rightarrow P_{O_2} \approx 3,07 \cdot 10^{-21} \text{ atm} \quad (0,5)$$

3. si $T \uparrow$ on favorisera le sens 1 car $\Delta H_R^\circ > 0$ — (0,5)

si $P_r \uparrow$ " " " le sens 2 (moins nbx de moles gazeuses) — (0,5)

ajout de $HgO(s)$: aucun effet — (0,25)

ajout de $Hg(lig)$: aucun effet — (0,25)

→ si l'équilibre venait à se déplacer alors la quantité de O_2 et donc sa pression va changer $\Rightarrow K_p$ changera !
ce qui est contradictoire avec la constance de T

LMD ST CHIM2

Epreuve de moyenne durée (Vague 2)

Exercice 1 : Gaz Parfait

Soit un gaz parfait se trouvant dans un état initial, noté A, caractérisé par :

$P_A = 1,75 \text{ atm}$; $V_A = 48,8 \text{ l}$ et $T_A = 347,15 \text{ K}$. Ce gaz subit 3 transformations successives réversibles suivantes :

- Une détente isobare jusqu'à l'état B, défini par $V_B = 2 V_A$
- Une compression isotherme le ramenant à son volume initial
- Un refroidissement isochore qui le ramène à son état initial.

1°) - Calculer T_B puis P_C

2°) - Représenter le cycle de transformations sur le diagramme de Clapeyron

3°) - Calculer, pour ce gaz durant chacune des transformations et au cours du cycle,

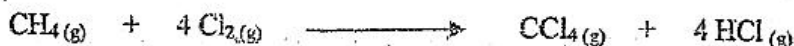
- le travail échangé, la chaleur échangée, la variation de l'énergie interne, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie.

4°) - Dire, en justifiant, si le premier principe est vérifié pour le cycle et donner la nature du cycle

Données : $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,32 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 2 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $C_p = 20,94 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Exercice 2 : Thermochimie

La réaction suivante dégage une quantité de chaleur de $401,03 \text{ kJ}$ à 298 K et à la pression atmosphérique



Calculer

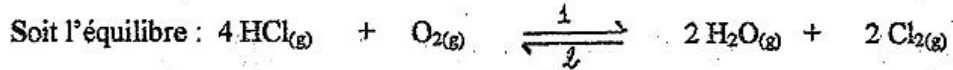
1°) - L'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4(\text{g})$

2°) - l'énergie de la liaison C-Cl, dans $\text{CCl}_4(\text{g})$

Données à 298 K:

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CCl}_4(\text{g})$	$\text{Cl}(\text{g})$	$\text{C}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-74,6	-92,3	0	?	121,3	716,7

Exercice 3 : Equilibre chimique



1°) - A $T_0 = 298 \text{ K}$, calculer les variations des grandeurs standard de réaction suivantes :

- a) - l'enthalpie
- b) - l'entropie
- c) - l'enthalpie libre.

En déduire la constante d'équilibre K_{0p} à T_0 .

2°) - Déterminer la variation des capacités calorifiques (ΔC_p^0) de la réaction.

3°) - A $T_1 = 800 \text{ K}$, calculer les variations des grandeurs standard de réaction suivantes :

- a) - l'enthalpie
- b) - l'entropie
- c) - l'enthalpie libre.

En déduire la constante d'équilibre K_{1p} à T_1 .

4°) - Si à T_1 et sous une pression totale de 1 atm, on considère le mélange composé de 1 mole de chacun des constituants : HCl , O_2 , H_2O et Cl_2 .

- a) - Donner en justifiant dans quel sens va se faire la réaction.
- b) - Soit x la variation du nombre de moles d'oxygène, à l'équilibre établi à T_1 . Donner l'expression de la constante d'équilibre K_p en fonction de x et de la pression totale, notée P_t .

Données à 298 K :

	C_p^0 ($\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	ΔH_f^0 (kJ.mol^{-1})	S_f^0 ($\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
O_2 (gaz)	29,4	0	205,1
Cl_2 (gaz)	33,9	0	222,9
HCl (gaz)	29,2	-92,31	186,6
H_2O (gaz)	33,6	-241,83	188,7

Correction EMD Vague 2

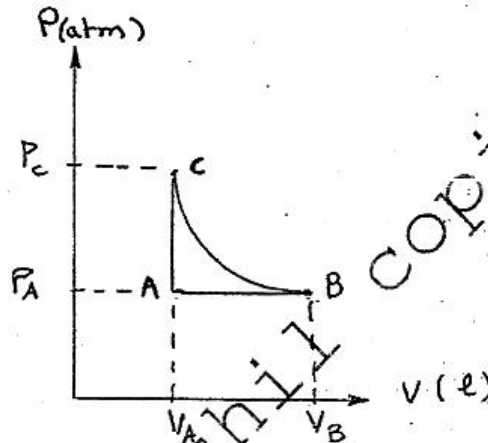
Exercice N°1 : Gaz Parfait (07)

1°) - $n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$; $n = 3$ moles

0,25 x 3

$T_B = \frac{P_B V_B}{RT_B} = 694,3$ K et $P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 3,5$ atm.

2°)



3°) a)

- Etat A : $T_A = 347,15$ K ; $P_A = 1,75$ atm ; $V_A = 48,8$ l

- Etat B : $T_B = 694,3$ K ; $P_B = 1,75$ atm ; $V_B = 97,6$ l

- Etat C : $T_C = 694,3$ K ; $P_C = 3,5$ atm ; $V_C = 48,8$ l

0,5
0,25

$C_v = 12,62$ $\gamma = 1,66$

$C_v = C_p - R = 12,62$ J.K⁻¹.mol⁻¹

	W (J)	Q (J)	ΔU (J)	ΔH (J)	ΔS (J.K ⁻¹)
A → B	$-P_A(V_B - V_A) = -8664,97$ <i>- 85,4 lat</i>	$\Delta U - W = 21808,07$	$nC_v(T_B - T_A)$ 13143.1	$nC_p(T_B - T_A)$ 21807.96	$nC_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 43.54$
B → C	$nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A} = 12012,14$	$-W = 12012,14$	0	0	$nR \ln \frac{V_C}{V_B} = -17.3$
C → A	0	$\Delta U = -13143,1$	$nC_v(T_A - T_C) = -13143,1$	$nC_p(T_A - T_C) = -21817,96$	$nC_v \ln \frac{T_A}{T_C} = -26.24$
Cycle	3347,17	-3347,17	0	0	0

isob
isoch
isoch

b) - $\Delta U = W + Q = 3347,17 - 3347,17 = 0$ 1^{er} principe vérifié!

0,25

$W > 0$, Cycle récepteur

W > 0 → cycle moteur

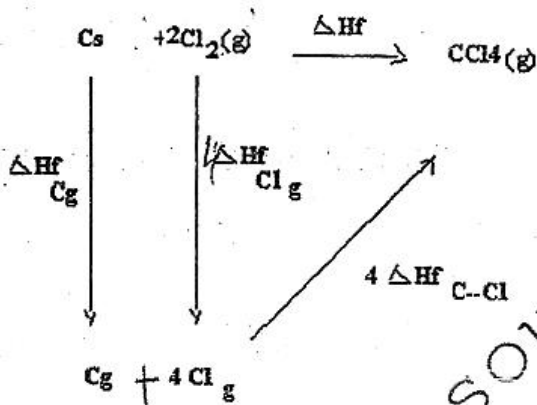
Exercice N° 2 Thermochimie (6 pts)

1°) - L'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4(g)$

$$\Delta H_f^\circ(298K) = -401,08 = 4 \Delta H_f^\circ(\text{HCl}, g) + \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, g) = 4(-92,3) + \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) - (-74,6) \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) = -401,08 - 4(-92,3) + (-74,6)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) = -106,48 \text{ kJ/mol}$$

2) - l'énergie de la liaison C-Cl, dans $\text{CCl}_4(g)$



$$\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) = \Delta H_f^\circ(\text{C}, g) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}, g) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{C - Cl})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C - Cl}) = \frac{\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_4, g) - \Delta H_f^\circ(\text{C}, g) - 4 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}, g)}{4}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C - Cl}) = \frac{-106,48 - 716,7 - 4(121,3)}{4}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C - Cl}) = -327,1 \text{ kJ/mol}$$

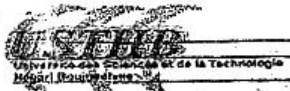
$$E_1 = 327,1 \text{ kJ/mol}$$

Exercice N°3 : Equilibre chimique (7 pts)

1°) - à $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_r^\circ = -114,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(0,25 x 2)



$\Delta S_r^0 = -128,3 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,5 + 0,25)

$\Delta G_r^0(T_0) = \Delta H_r^0(T_0) - T_0 \Delta S_r^0(T_0)$ (0,5)

$\Delta G_r^0 = -76,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,25)

$K_{0p} = e^{\frac{-\Delta G_r^0}{RT_0}}$ (0,5)

$K_{0p} = 2,2 \cdot 10^{13}$ (0,25)

2°) $\Delta C_p^0 = -11,2 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,5)

3°) - A $T_1 = 800 \text{ K}$

$\Delta H_r^0(T_1) = \Delta H_r^0(T_0) + \Delta C_p^0 (T_1 - T_0)$ (0,5)

$\Delta H_r^0 = -120,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,25)

$\Delta S_r^0(T_1) = \Delta S_r^0(T_0) + \Delta C_p^0 \ln \frac{T_1}{T_0}$ (0,5)

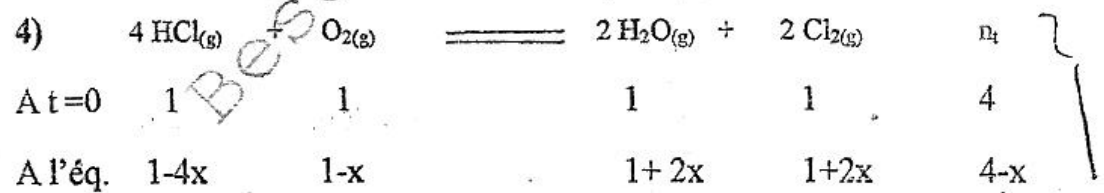
$\Delta S_r^0 = -139,36 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,25)

$\Delta G_r^0(T_1) = \Delta H_r^0(T_1) - T_1 \Delta S_r^0(T_1)$ (0,25)

$\Delta G_r^0 = -8,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,25)

$K_{1p} = e^{\frac{-\Delta G_r^0}{RT_1}}$ (0,5)

$K_{1p} = 3,6$



$K_p = 4 \quad \Delta G_R(T_1) = \Delta G_r^0(T_1) + RT_1 \ln 4$ (0,25)

$\Delta G_R = 676,17 \text{ J}$ et donc la réaction se déplace dans le sens 2 (0,25)

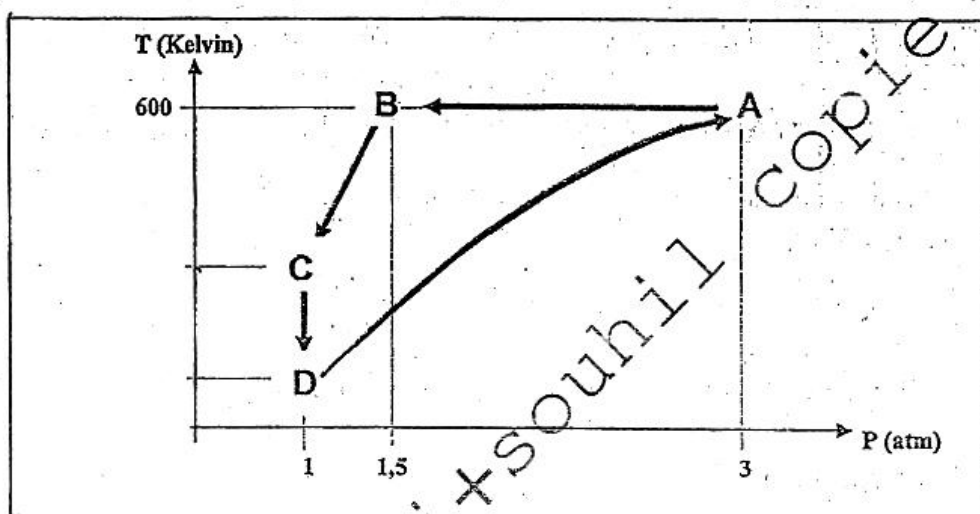
$K_p = \frac{(1+2x)^4 (4-x)}{(1-x)((1-4x)^4 P_t}$ (0,5)

Besekritsoulfi copie

Exercice 1 : (12 points)

Une masse de 10 grammes d'Hélium (gaz monoatomique parfait ; $\gamma = 5/3$) est dans un état thermodynamique initial A.

Ce gaz subit quatre transformations réversibles représentées sur le diagramme (T,P) suivant :



- 1- Quelle est la nature de chacune des transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$
- 2- Déterminer (*en le justifiant!*) la nature des transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$
- 3- Calculer les coordonnées (P ; V ; T) de chacun des quatre états thermodynamiques.
- 4- En utilisant le Joule comme unité d'énergie, calculer pour le gaz durant chacune des quatre transformations ainsi que le long du cycle : le travail (W) et la chaleur (Q) échangés, les variations d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS).
- 5- Dédire de vos calculs les fonctions d'état (justifier les réponses).

Données : $R = 0,082 \text{ litre. atm. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 $R = 8,32 \text{ Joule. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 Masse atomique de l'Hélium = 4

Voir la suite au verso

Exercice 2 : (8 points)

**DEUXIEME
VAGUE**

La réaction de combustion du méthanol est donnée comme suit



A la température $T_0 = 298\text{K}$, la combustion de 64 g de méthanol liquide (CH_4O) libère 1452 kiloJoules.

1. Equilibrer la réaction de combustion du méthanol à T_0 .
2. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_0 .
3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation ΔH_f° du méthanol à T_0 .
4. Ecrire la réaction de combustion du méthanol à $T_1 = 338\text{K}$.
5. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_1 .
6. En déduire la variation d'énergie interne de la réaction de combustion à T_1 .

Données :

Masse molaire de $\text{CH}_4\text{O} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température de vaporisation du méthanol liquide (CH_4O) = 338K

Chaleur latente de vaporisation du méthanol : $\Delta H_{\text{vap}} \text{ CH}_4\text{O (liq)} = 36,8 \text{ kiloJoules}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation ΔH_f° à T_0 (en kiloJoules $\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{H}_2\text{O (liq)} = -286$ et $\text{CO}_2 \text{ (g)} = -393$

Capacités calorifiques à pression constante exprimées en Joules. $\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Composé	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (liq)}$	$\text{CH}_4\text{O (liq)}$
c_p	29,3	37,2	75,2	75,8

Entropies absolues S° (à 298K), exprimées en Joules. $\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Composé	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (liq)}$	$\text{CH}_4\text{O (liq)}$
S°	204,8	293,6	189,0	237,4

Exercice 1

1/ A → B : détente isotherme
 B → C : refroidissement isobare

(2x0,25)

2/ B → C : refroidissement isochore car $T = \frac{V}{nR} \cdot P = \text{cte}$

(2x0,75)

C → A : compression adiabatique car $T = P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ cte = courbe

3/ $n = \frac{10}{4} = 2,5 \text{ moles}$

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 41 \text{ l}$$

$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = 82 \text{ l}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = 400 \text{ K}$$

$$V_D = V_A \left(\frac{P_A}{P_D} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$V_D = 79,26 \text{ l}$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{nR} = 386,634 \text{ K}$$

(7x0,25)

4/ $C_V = \frac{R}{\gamma-1} = 12,48$ et $C_p = C_V + R = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(2x0,25)

Etape A → B isotherme

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -8650,48 \text{ J}$$

$$Q = -W = +8650,48 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = +14,42 \text{ J K}^{-1}$$

Etape B → C isochore

$$W = 0$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = -6240,7 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = -10400,7 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -12,65 \text{ J K}^{-1}$$

Etape C → D isobare

$$\Delta U = nC_V \Delta T = -417,7 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = -695,03 \text{ J}$$

$$W = -nR(\Delta T) = +278,03 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -695,03 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_D}{T_C} = -1,77 \text{ J K}^{-1}$$

Etape D → A adiabatique

$$Q = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = +665,7 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = +1109,5 \text{ J}$$

$$W = \Delta U$$



Cycle: $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S = 0$; $W = -Q = 1775,45 \text{ J}$

(0,75)

5/ U, H et S sont des fct. d'état car leurs variations sont nulles sur le cycle

(1)

Q et W ne sont pas des fct. d'état car leurs variations sont non nulles sur le cycle

(1)