Faculté de Technologie
Département ST (1ère année)
Durée : 1h30min

جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

2021/2022

Examen de remplacement de chimieII

Exercice 1 (9pts)

Une mole de gaz parfait subit les transformations réversibles suivantes :

- État **(1)** à état **(2) compression adiabatique** ;
- Etat **(2)** à état **(3) dilatation à pression constante** ;
- Etat **(3)** à état **(4) détente adiabatique** ;
- Etat **(4)** à état **(1) refroidissement à volume constant.**

1. Représenter sommairement le cycle sur un diagramme (PV) de Clapeyron.
2. Donner les expressions de la pression, du volume et de la température pour les états (2), (3) et (4). Calculer numériquement ces valeurs.
3. Calculer les travaux (W) et chaleurs échangés (Q) pour toutes les transformations subies. Préciser notamment le sens des échanges.
4. Déterminer le rendement d'un moteur fonctionnant suivant ce cycle, en fonction des travaux et chaleurs échangés.

Données : $P_1 = 1{,}0.10^5$Pa; $T_1 = 300$ K; $V_1/V_2 = 9$ et $V_4/V_3 = 3$; $\gamma = C_p/C_v = 1{,}4$; $C_v = 20{,}8$ J. mol^{-1}.K^{-1} ; R=8.31 J.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 2 (5point)

Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac suivante :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \longrightarrow 2\,NH_{3(g)}$$

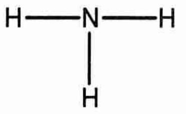
1- Calculer la variation de l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K

2- Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 550 K par deux méthodes, sachant qu'aucun des produits ou réactifs ne subisse un changement d'état dans l'intervalle de température étudié.

3- Calculer l'enthalpie standard de formation de la liaison $N \equiv N$

Données : $Cp_{(H2(g))} = 27.83$, $Cp_{(N2(g))} = 28.67$ et $Cp_{(NH3(g))} = 24.78$ J.mol^{-1}.K^{-1},
$\Delta H^o_f(NH_{3(g)}) = -46.2$kJ.mol^{-1}, $\Delta H^o(H\text{-}H) = -436$ $\Delta H^0(N\text{-}H) = -389$ kJ.mol^{-1},

Formule développée de NH_3 :



Exercice 3 (6points)

1- Dans un calorimètre contenant m_l=100 g d'eau à une température T_1 de 20 ^{0}C on y introduit un morceau de glace pris à $T_0=0^0$ C d'une masse de m_g=18g. La température affichée à l'équilibre T_{eq1} est de 7 ^{0}C.

Donner l'expression de la capacité calorifique du calorimètre et calculer sa valeur.

2- Dans une autre expérience; le calorimètre contenant une masse m_2=100g d'eau à une température de $T_2 = 20^0$C recroit un morceau de fer d'une masse m_{Fe}=50g préalablement chauffé à $T_{Fe}=95^0$C. Calculer la capacité thermique massique du fer si la température d'équilibre est T_{eq2}=24 ^{0}C.

Données : $L_{fusion(H2O)}$=333J/g. Cp_e=4185J/kg.K^{-1}

corrigé de l'examen de remplacement chimie 2 (2021/2022).

Exercice 1 : (9 pts)

État ① $\xrightarrow{Q=0}$ État ② $\xrightarrow{P=cst}$ État ③ $\xrightarrow{Q=0}$ État ④

État ①	État ②	État ③	État ④
$P_1 = 10^5\ Pa$	P_2	$P_3 = P_2$	P_4
$V_1 =$	V_2	V_3	$V_4 = V_1$
$T_1 = 300K$	T_2	T_3	T_4

État ④ $\xrightarrow{V=cst}$ État ①

1) Calcul des variables d'état :

Calcul de V_1 : $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 24{,}9 \cdot 10^{-3}\ m^3$ 0,25 0,25

Calcul de V_2 : $V_2 = \frac{V_1}{9} = 2{,}766 \cdot 10^{-3}\ m^3$ 0,25

Calcul de V_3 : $V_3 = \frac{V_1}{3} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}\ m^3$ 0,25

Calcul de P_2 : $P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} \Rightarrow \boxed{P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}}$ 0,25 0,25

$P_2 = P_1 (9)^{\gamma} = 21{,}67 \cdot 10^5\ Pa$ 0,25

Calcul de T_2 : $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 719{,}3\ K$ 0,25

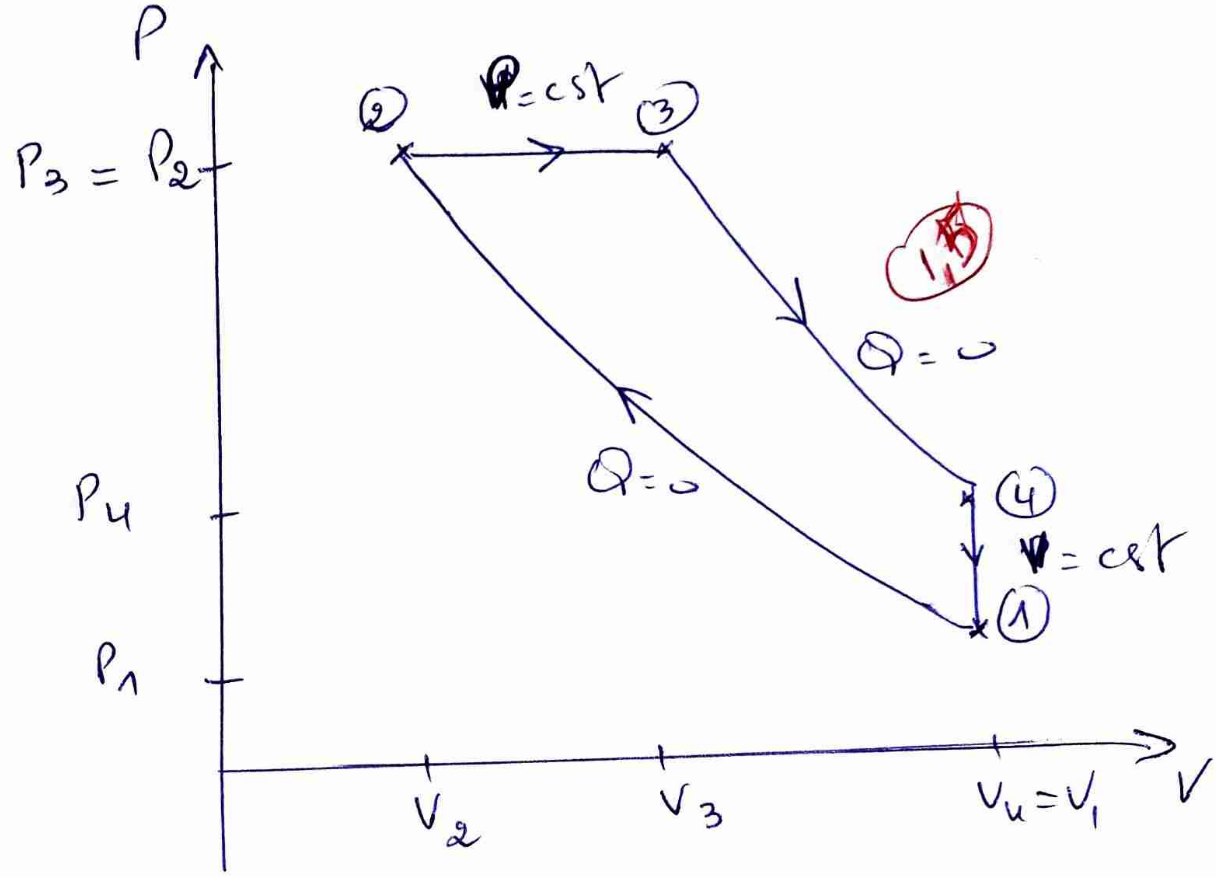
Calcul de T_3 : $T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = 2163{,}3\ K$ 0,25

Calcul de P_4 : $P_4 V_4^{\gamma} = P_3 V_3^{\gamma} \Rightarrow \boxed{P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma}}$ 0,25

$P_4 = 4{,}65 \cdot 10^5\ Pa$. 1

Calcul de T_4 : $T_4 = \frac{P_4 V_4}{nR} = 1392,6\,K$. 0,25

Diagramme de Clapeyron (P,V) :



2) Calcul de Q et W :

Etat (1) → Etat (2) adiabatique :

$Q_{12} = 0$ 0,25

$\cancel{Q_{12}}^{0} + W_{12} = \Delta U_{12} = n c_v (T_2 - T_1)$ 0,25 0,25 0,25

$W_{12} = 8715,2\,J > 0$ (Travail reçue) 0,25

Etat (2) → Etat (3) isobare :

$W_{23} = -P_2 (V_3 - V_2) = -12005,18\,J$ 0,25 0,25
Travail cédé

$Q_{23} = n c_p (T_3 - T_2) = 42049,28\,J > 0$ 0,25 0,25
chaleur reçue

Etat ③ $\longrightarrow$ Etat ④ adiabatique :

$Q_{34} = 0$ (0,25)

$W_{34} = n c_v (T_4 - T_3) = -16036,8\ J < 0$ (0,25)

Travail cédé

Etat ④ $\longrightarrow$ Etat ① isochore :

$W_{41} = 0$ (0,25)

$Q_{41} = n C_v (T_1 - T_4) = -22713,6\ J < 0$ (0,25) (0,25)

chaleur cédée.

3) Calcul du rendement du cycle :

$$\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{reçue}} = \frac{-W_{cycle}}{Q_{23}}$$ (0,25) (0,25)

$W_{cycle} = \sum W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$

$W_{cycle} = -19326,7\ J < 0$ (0,25) $\Rightarrow$ cycle moteur.

$$\eta = \frac{19326}{42049} = 0,459 \Rightarrow \boxed{\eta = 45,9\,\%}$$ (0,25)

Exercice 2 : (5 pts)

$$3 H_2(g) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta H_R} 2 NH_3(g)$$

1) Calcul de l'enthalpie de la réaction à 298K

$$\Delta H_{R,298K} = 2\Delta H_f^\circ(NH_3) - \cancel{\Delta H_f^\circ(N_2) - 3\Delta H_f^\circ(H_2)}$$ 0,5

$$\boxed{\Delta H^\circ_{R,298K} = 2\Delta H_f^\circ(NH_3)}$$

$$\Delta H_{R,298K} = 2(-46,2) = -92,4\ KJ$$ 0,5

2) Calcul de l'enthalpie de la réaction à 550K

$$\Delta H_{R,T_2} = \Delta H_{R,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp\, dT$$

$$\Delta Cp = \sum \nu_i\, Cp\,(Prod) - \sum \nu_j\, Cp\,(react)$$ 0,25

$$\Delta Cp = 2 Cp(NH_3) - 3 Cp(H_2) - Cp(N_2)$$

$$= 2 \times (24,78) - 3(27,83) - (28,67)$$

$$\boxed{\Delta Cp = -62,6\ J}$$ 0,25

$$\Delta H^\circ_{R,550} = \Delta H_{R,298} + \int_{298}^{550} \Delta Cp\, dT$$ 0,25

$$= -92,4 \cdot 10^3 - 62,6(550 - 298)$$

$$\Delta H^\circ_{R,550} = -108175,2\ J = -108,17\ KJ$$ 0,25

calcul de $\Delta H_{R,550}$ par la méthode du cycle :

$$
\begin{tikzcd}
3H_2(g) + N_2(g) \arrow[r, "\Delta H_{R,298}"] \arrow[d, "\Delta H_1"', "\Delta H_2"] & 2NH_3(g) \arrow[d, "\Delta H_3"] \\
3H_2(g) + N_2(g) \arrow[r, "\Delta H_{R,550}"] \arrow[ur, phantom, "\text{cycle}"] & 2NH_3(g)
\end{tikzcd}
$$

$\sum \Delta H(\text{cycle}) = 0$ 0,25

$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{R,550} - \Delta H_3 - \Delta H_{R,298} = 0$

$\boxed{\Delta H_{R,550} = \Delta H_{R,298} + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2}$ 0,25

$\Delta H_1 = 3\,C_p(H_2)(550 - 298)$ 0,25

$= 3\,(27,83)(550 - 298) = 21039,48\,J$

$\Delta H_2 = C_p(N_2)(550 - 298)$

$= 28,67(550 - 298) = 7224,84\,J$ 0,25

$\Delta H_3 = 2\,C_p(NH_3)(550 - 298)$

$= 2 \times (24,78)(550 - 298) = 12489,12\,J$ 0,25

$\Delta H_{R,550} = -92,4 \cdot 10^3 + 12489,12 - 21039,48 - 7224,8$

$\Delta H_{R,550} = -108175,16\,J$

$\Delta H_{R,550} = -108,17\,kJ$ 0,25

3) Calcul de l'énergie de la liaison $N\equiv N$:

$$
\begin{tikzcd}
3H_{2(g)} + N_{2(g)} \arrow[r, "\Delta H_{R,298}"] \arrow[d, "-3E(H-H) \;\; -E(N\equiv N)"'] & 2NH_{3(g)} \\
6H_{(g)} + 2N_{(g)} \arrow[ur, "6E(N-H)"'] &
\end{tikzcd}
$$

0,25 0,25 0,25

$\Sigma \Delta H_i\ (\text{cycle}) = 0$ 0,5

$\Delta H_{R,298} - 6E(N-H) + E(N\equiv N) + 3E(H-H) = 0$

$E(N\equiv N) = 6E(N-H) - 3E(H-H) - \Delta H_{R,298}$

$= 6(-389) - 3(-436) - (-92,4)$

$= -2334 + 1308 + 92,4$

$$\boxed{E(N\equiv N) = -933,6\ KJ/mol}$$ 0,25

Exercice 3 : (6pts)

eau: $m_1 = 100\,g$, $T_1 = 293\,K$ → $T_{eq} = 280\,K$ ← glace: $m_2 = 18\,g$, $T_2 = 273\,K$

Q cédée — Q reçue

1) calcul de la capacité calorifique du calorimètre

$$Q_{cédée} = C\,(T_{eq} - T_1) + m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) \quad 1$$

$$Q_{reçue} = m_2 L_f + m_2 c_1 (T_{eq} - T_2) \quad 1$$

à l'équilibre : $Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$ 0,5

$$m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) + C\,(T_{eq} - T_1) + m_2 c_1 (T_{eq} - T_2) + m_2 L_f = 0$$

$$C\,(T_{eq} - T_1) = -m_2 L_f + m_2 c_1 (T_2 - T_{eq}) + m_1 c_1 (T_1 - T_{eq})$$

$$C = \frac{m_1 c_1 (T_1 - T_{eq}) + m_2 c_1 (T_2 - T_{eq}) - m_2 L_f}{(T_{eq} - T_1)} \quad 0,5$$

$$\boxed{C = 83,139\ J/K} \quad 0,5$$

2) calcul de la capacité massique du Fer :

Fer: $m_{Fe} = 50\,g$, $T_{Fe} = 368\,K$ → $T_{eq} = 297\,K$ — calorimètre eau: $m_2 = 100\,g$, $T_2 = 293\,K$

Q cédée — Q reçue

$Q_{cédée} = m_F \, c_F \, (T'_{éq} - T_{Fer})$

$Q_{cédée} = m \, c \, (T'_{éq} - T)$ 0,5

$Q_{reçue} = C \, (T'_{éq} - T_2) + m_2 c_1 (T'_{éq} - T_2)$ 1

<u>à l'équilibre :</u>

$Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$

$mc\,(T'_{éq} - T) + m_2 c_1 (T'_{éq} - T_2) + C(T'_{éq} - T_2) = 0$

$mc\,(T'_{éq} - T) = C\,(T_2 - T'_{éq}) + m_2 c_1 (T_2 - T'_{éq})$

$$\boxed{c_{Fer} = \frac{C\,(T_2 - T'_{éq}) + m_2 c_1 (T_2 - T'_{éq})}{m_F\,(T'_{éq} - T_F)}}$$ 0,5

$$\boxed{c_{Fe} = 0{,}565 \ J/g\cdot K}$$ 0,5