

Corrigé de l'examen de rattrapage  
de chimie 2

Exercice 1 (9 pts):

1) Détermination des grandeurs  $p$ ,  $V$  et de  $T$  des différents états:

\* Etat A:

$$P_A = 1 \text{ atm}, V_A = 22,4 \text{ l} \quad (0,25)$$
$$P_A V_A = n R T_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{n R} = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 0,082} = 273,17^\circ \text{K} \quad (0,25)$$

\* Etat B:

$$V_B = 7,5 \text{ l}.$$

La transformation  $A \rightarrow B$  est adiabatique  $\Rightarrow P V^\gamma = \text{cte}$

$$\Rightarrow P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma \quad (0,25)$$
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5/2 R}{5/3 R} = 3/2 = 1,5$$

$$\Rightarrow P_B = 1 \times \left( \frac{22,4}{7,5} \right)^{1,5} = 5,16 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_B V_B = n R T_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{n R} = \frac{5,16 \times 7,5}{1 \times 0,082} = 471,95^\circ \text{K} \quad (0,25)$$

\* Etat C:

$$T_C = 350^\circ \text{K}$$

La transformation  $B \rightarrow C$  est isobare  $\Rightarrow P_C = P_B = 5,16 \text{ atm}$

$$P_C V_C = n R T_C \Rightarrow V_C = \frac{n R T_C}{P_C} = \frac{1 \times 0,082 \times 350}{5,16} = 5,56 \text{ l} \quad (0,25)$$

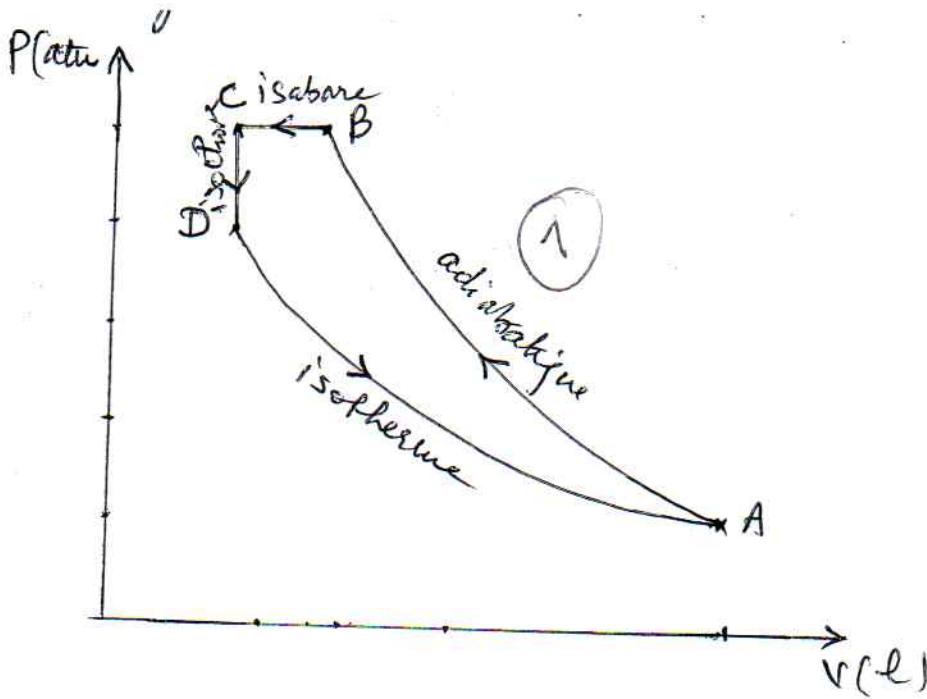
\* Etat D:

- La transformation  $D \rightarrow A$  est isotherme  $\Rightarrow T_D = T_A = 273,17^\circ \text{K} \quad (0,25)$

- La transformation  $C \rightarrow D$  est isochore  $\Rightarrow V_D = V_C = 5,56 \text{ l} \quad (0,25)$

$$P_D V_D = n R T_D \Rightarrow P_D = \frac{n R T_D}{V_D} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow P_D = \frac{1 \times 0,082 \times 273,17}{5,56} = 4,02 \text{ atm} \quad (0,25)$$



3) Calcul des grandeurs  $W$ ,  $Q$  et de  $\Delta U$  pour chaque étape :

\* La transformation A  $\rightarrow$  B est adiabatique  $\Rightarrow Q_{AB} = 0$  (0,25)

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} = n C_V (T_B - T_A) \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} = 1 \times \frac{5}{3} \times 8,31 (471,95 - 273,17) = 2,175 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

\* La transformation B  $\rightarrow$  C est isobare  $\Rightarrow W_{BC} = -P_B (V_C - V_B)$  (0,25)

$$\text{Avec: } W_{BC} = -5,16 \times 1,013 \times 10^5 (5,56 - 7,5) \times 10^{-3} = 1,014 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{BC} = n C_V (T_C - T_B) = 1 \times \frac{5}{3} \times 8,31 (350 - 471,95) = -1,68 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC} \Rightarrow Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -1,68 \times 10^3 - 1,014 \times 10^3 = -2,69 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

\* La transformation C  $\rightarrow$  D est isochore  $\Rightarrow W_{CD} = 0$  /  $\Delta V = 0$  (0,25)

$$\Delta U_{CD} = n C_V (T_D - T_C) = 1 \times \frac{5}{3} \times 8,31 (273,17 - 350) = -1,064 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{CD} = W_{CD} + Q_{CD} \Rightarrow Q_{CD} = \Delta U_{CD} = -1,064 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

\* La transformation D  $\rightarrow$  A est isotherme ( $T_A = T_D$ ):

$$\Delta U_{DA} = n C_V (T_A - T_D) = 0 \quad (0,25)$$

$$W_{DA} = -n R T_A \ln \left( \frac{V_A}{V_D} \right) = -1 \times 8,31 \times 273,17 \ln \left( \frac{22,4}{5,56} \right) = -3,16 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_{DA} = W_{DA} + Q_{DA} = 0 \Rightarrow Q_{DA} = -W_{DA} = 3,16 \times 10^3 \text{ J} \quad (0,25)$$

exercice 2 (3 pts) :



1) Calcul de  $\Delta H_{R,298}^\circ$  :

La loi de Hess donne :

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298}^\circ &= \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NO}(\text{g})) + 3/2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - 5/4 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 21,52 + 3/2(-57,85) - (-11,05) = -54,205 \text{ Kj. mol}^{-2} \end{aligned}$$

2) Calcul de  $\Delta U_{R,298}^\circ$  associée à cette réaction :

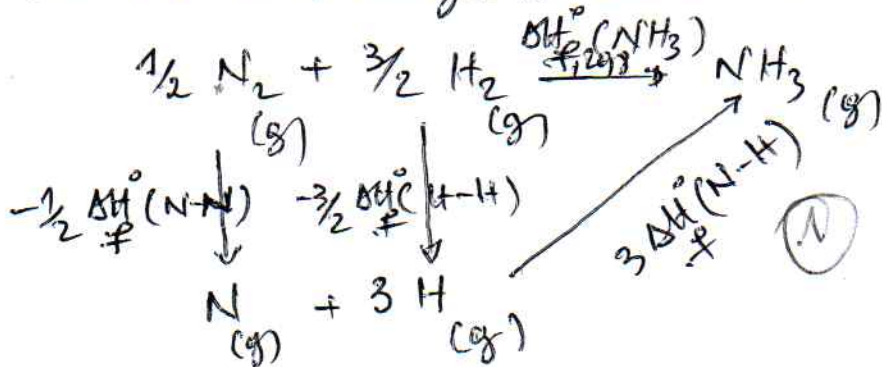
$$\text{On a : } \Delta H_{R,298}^\circ = \Delta U_{R,298}^\circ + RT \Delta n(\text{g}) \Rightarrow \Delta U_{R,298}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ - RT \Delta n(\text{g})$$

$$\text{Avec : } \Delta n(\text{g}) = (3/2 + 1) - (1 + 5/4) = 1/4$$

$$\text{d'où : } \Delta U_{R,298}^\circ = -54,205 - 8,31 \times 10^{-3} \times 298 \times 1/4 = -56,68 \text{ Kj. mol}^{-1}$$

La réaction précédente est exothermique car  $\Delta H_{R,298}^\circ < 0$

4) Calcul de l'énergie la liaison N-H dans  $\text{NH}_3$  :



$$\text{Dans un cycle } \sum \Delta H_{f,298}^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3) - 3 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH})$$

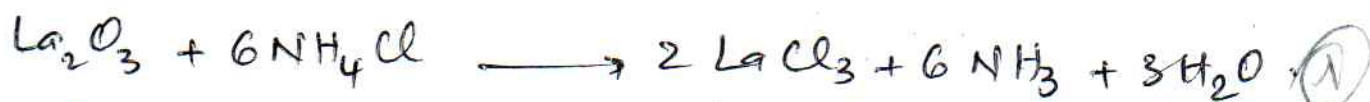
$$- (-3/2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H-H})) - (-1/2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{N-N})) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f,298}^\circ(\text{N-H}) = \frac{1}{3} \left[ \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3) + \frac{3}{2} \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_{f,298}^\circ(\text{N-N}) \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ(\text{N-H}) &= \frac{1}{3} \left[ -11,05 + \frac{3}{2}(-103,2) + \frac{1}{2}(-225) \right] \\ &= -92,78 \text{ Kj. mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 3 (6 pts) :

1) L'équation bilan s'écrit :



2) Calcul de la constante d'équilibre  $K$  à  $298^\circ\text{K}$  :

La loi d'action de masse s'écrit :  $\Delta G^\circ = RT \ln K$

Avec :  $\Delta G^\circ_{R,298^\circ\text{K}} = \Delta H^\circ_{R,298^\circ\text{K}} - T \Delta S^\circ_{R,298^\circ\text{K}}$  (0,5)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{R,298^\circ\text{K}} &= 2 \Delta H^\circ_f(\text{LaCl}_3) + 6 \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3) + 3 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{La}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 6 \Delta H^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl}) \quad (0,5) \\ &= 402,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{R,298^\circ\text{K}} &= 2 S^\circ(\text{LaCl}_3) + 6 S^\circ(\text{NH}_3) + 3 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) \\ &\quad - S^\circ(\text{La}_2\text{O}_3) \quad (0,5) \\ &= 947,04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,5) \end{aligned}$$

d'où :  $\Delta G^\circ_{R,298^\circ\text{K}} = 402,90 - 298 \times 947,04 \times 10^{-3}$   
 $= 120,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (0,5)

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (0,5)$$

AN :  $K = e^{\frac{-120,68}{8,31 \times 10^{-3} \times 298}} = 7 \times 10^{-22}$  (0,5)

$K \ll 1 \Rightarrow$  La réaction est thermodynamiquement impossible à  $298^\circ\text{K}$ .

3) Influence de la température et de la pression :

x) Influence de  $T$  :

Où  $\Delta H^\circ_{R,298^\circ\text{K}} > 0 \Rightarrow$  Si  $T$  augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de formation de  $\text{LaCl}_3$ , de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . C'est une réaction endothermique qui nécessite l'apport de la chaleur. (0,5)

ii) Influence de  $P$  :  $\Delta n = (2 + 6 + 3) - (1 + 6) = 4$

$\Delta n > 0 \Rightarrow$  Si  $P$  diminue l'équilibre se déplace dans le sens de formation de  $\text{LaCl}_3$ , de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . (0,5)