

EXAMEN DE REMPLACEMENT Chimie II

Exercice I (8 pts)

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298 K se détend d'une pression de 5 atm à une pression de 1 atm. Calculer la température finale, la variation de l'énergie interne du gaz, le travail effectué par le gaz, la quantité de chaleur mise en jeu et la variation d'enthalpie du gaz dans chacune des transformations suivantes :

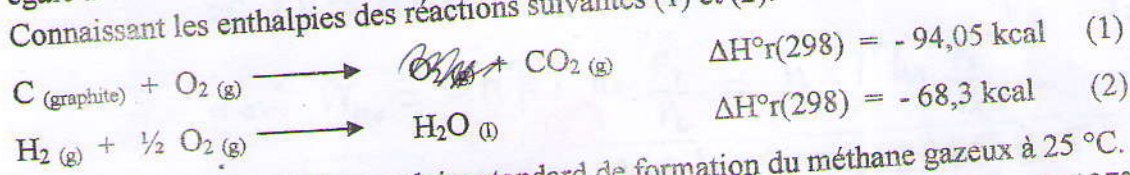
- 1- Détente isotherme et réversible
- 2- Détente isotherme et irréversible
- 3- Détente adiabatique et réversible
- 4- Détente adiabatique et irréversible

Données : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$ $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice II (7 pts)

L'enthalpie molaire de combustion du méthane (CH_4) à 25 °C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes (1) et (2):



- 1- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux à 25 °C.
- 2- Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du méthane à 1273 K en utilisant :
 - a) La méthode du cycle.
 - b) La loi de Kirchhoff.

Données : En $\text{cal/mol} \cdot \text{K}$, les C_p de chaque constituant en supposant qu'ils sont constants dans le domaine de température 298-1273 K.

$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2$ $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6$ $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2$ $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2$ $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18$
L'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide à 373 K est 9,7 kcal/mol.

Exercice III (5 pts)

Soient 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

- 1- a) calculer la variation d'entropie
b) calculer l'entropie créée
- 2- Dans le cas où la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300k à 290k, calculer la variation d'entropie

Donnée : $C_v = 5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

Exercice n° 1 (8 pts)

1 mole gaz parfait se détend de $P_1 = 5 \text{ atm} \rightarrow P_2 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 298 \text{ K}$

1°/ Détente isotherme réversible

a/* Température finale.

Transformation isotherme $\Rightarrow T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$ (0,25)

b/* Variation de l'énergie interne. (0,25)

$\Delta U = n c_v dT \Rightarrow \Delta U = 0$ car Transformation isotherme

c/* Travail effectué par le gaz.

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (0,25)$$

$$\text{or } PV = nRT = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (0,25)$$

$$\text{d'où } W_{\text{rev}} = - nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{\text{rev}} = 1 \cdot 8,31 \cdot 298 \ln \frac{1}{5} = - 3985,6 \text{ J} \quad (0,25)$$

d/* Quantité de chaleur mise en jeu

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\text{d'où } Q = 3985,6 \text{ J} \quad (0,25)$$

e/* Variation d'enthalpie du gaz

$dH = n c_p dT \Rightarrow \Delta H = 0$ car transformation isotherme (0,25)

2°/ Détente isotherme irréversible.

a/* $T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$ car Transformation isotherme (0,25)

b/* $\Delta U = n c_v dT \Rightarrow \Delta U = 0$ car (0,25)

$$c/* W_{\text{irr}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = - P_2 (V_2 - V_1) \quad (0,25)$$

or $V = \frac{nRT}{P}$ et $T_1 = T_2$

donc $W_{irr} = -P_2 \left[\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right] = -nRT_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$

$W_{irr} = nRT_1 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$ (0,25)

$W_{irr} = -1981 \text{ J}$ (0,25)

d/* $\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$

$Q = 1981 \text{ J}$ (0,25)

e/* $dH = nC_p dT \Rightarrow \Delta H = 0$ ($dT=0$) (0,25)

3/ Détente adiabatique réversible

a/* $T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = \text{cte}$ (0,25) car transformation adiabatique

donc $T_1^\gamma \cdot P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma \cdot P_2^{1-\gamma} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ (0,25)

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5R}{2} \cdot \frac{2}{3R} = 5/3$ (0,25)

$T_2 = 156 \text{ K}$ (0,25)

b/* $dU = nC_v dT \Rightarrow \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$

$\Delta U = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 8,31 (156 - 298) = -1770 \text{ J/mol}$ (0,25)

c/* $dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow W = \Delta U$ car $\delta Q = 0$

$W = -1770 \text{ J/mol}$ (0,25)

d/* $Q = 0$ (0,25)

e/* $dH = nC_p dT \Rightarrow \Delta H = C_p(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (T_2 - T_1)$

$\Delta H = -2950 \text{ J/mol}$ (0,25)

4/7 Détente adiabatique irréversible.

(3)

$$a/* \quad dU = n C_v dT = \delta Q + \delta W = \delta W \quad \text{car } \delta Q = 0 \text{ (adiabatique)}$$

$$\text{donc } C_v dT = -P dV \quad \text{or } P = P_2 \text{ transformation irréversible}$$

$$\Rightarrow C_v \Delta T = -P_2 \Delta V \quad \text{d'où } C_v (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\text{Comme } V = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow C_v (T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$$

$$T_2 (C_v + R) = T_1 (C_v + R \cdot P_2/P_1)$$

$$\text{d'où } T_2 = T_1 \cdot \frac{C_v + R \cdot P_2/P_1}{C_v + R}$$

$$T_2 = 298 \frac{3/2 R + R \cdot 1/5}{3/2 R + R} = 298 \frac{3/2 + 1/5}{3/2 + 1} = 202,6 \text{ K}$$

$$\boxed{T_2 = 202,6 \text{ K}}$$

$$b/* \quad \Delta U = C_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -1189 \text{ J/mol}$$

$$c/* \quad \Delta U = Q + W = W \quad \text{car transformation adiabatique}$$

$$W = \Delta U = -1189 \text{ J/mol}$$

$$d/* \quad Q = 0$$

$$e/* \quad \Delta H = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = 1982 \text{ J/mol}$$

(7pts)

Exercice II



1) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$$

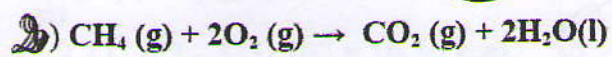
On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_1^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_2^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

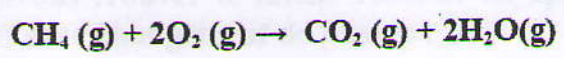
$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

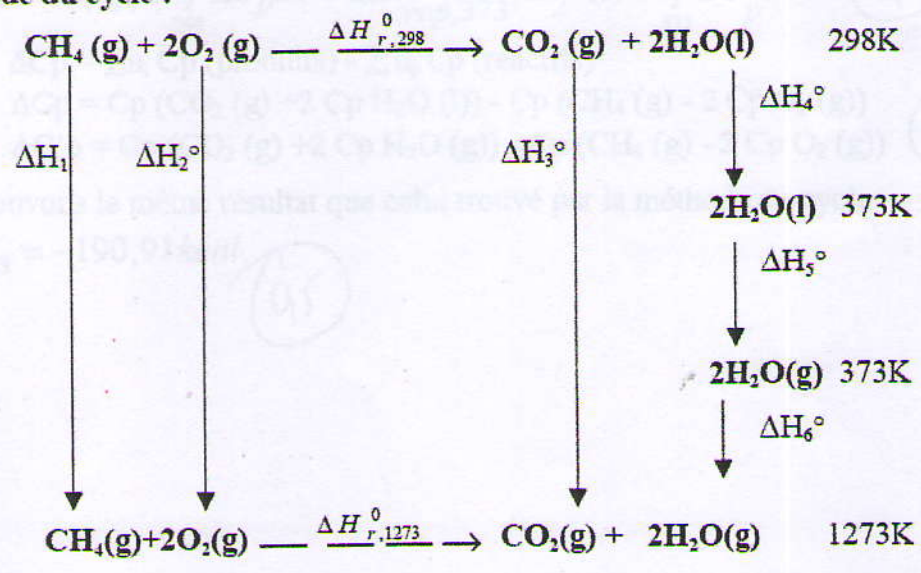
$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$



a) Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



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

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{r,1273} - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_{298} = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{1273} [Cp(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{298}^{1273} [Cp(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H^\circ_3 = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{373} [2[Cp(\text{HO}_2, \text{l})]] dT$$

$$\Delta H^\circ_4 = 2 \cdot 1,8 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_5 = 2\Delta h_v(\text{HO}_2, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_6 = \int_{373}^{1273} [2[Cp(\text{HO}_2, \text{g})]] dT$$

$$\Delta H^\circ_6 = 2 \cdot 9,2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal.}$$

b/ Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = \Delta H^\circ_{r,298} + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h^\circ_{vap,373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_p dT$$

Où $\Delta C_p = \Sigma n_i Cp(\text{produits}) - \Sigma n_j Cp(\text{réactifs})$

$$\Delta C_p = Cp(\text{CO}_2(\text{g}) + 2Cp(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - Cp(\text{CH}_4(\text{g}) - 2Cp(\text{O}_2(\text{g})))$$

$$\Delta C'_p = Cp(\text{CO}_2(\text{g}) + 2Cp(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - Cp(\text{CH}_4(\text{g}) - 2Cp(\text{O}_2(\text{g})))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190,91 \text{ kcal.}$$

Exercice n°3. (5pts)

(6)

1a) Variation d'entropie? (0,25)

$$\Delta S_{\text{cyst}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{créé}}$$

$$\text{avec } dS_{\text{cyst}} = \frac{\delta Q_{\text{cyst}}}{T} \quad (0,25)$$

Pour une transformation irréversible $\Delta S_{\text{créé}} > 0$

$$(0,25) \quad dU = \delta Q + \delta W \quad \text{or } dU = n C_v dT = 0 \quad \text{car } T \text{ constante}$$

$$\text{donc } \delta Q = -\delta W = p dV \quad (0,25)$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nR dV}{V} \quad (0,5)$$

$$\text{d'où } \Delta S_{1 \text{ syst}}^2 = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,831 \ln \frac{50}{30} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{1 \text{ syst}}^2 = 8,48 \text{ J/K} \quad (0,5)$$

b) Entropie créée?

Calculons d'abord l'entropie échangée

$$\Delta S_{1 \text{ éch}}^2 = \frac{Q_{\text{in}}}{T} = \frac{W_{\text{in}}}{T} = p_{\text{kin}} \frac{\Delta V}{T} = nR \frac{\Delta V}{V_2} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{1 \text{ éch}}^2 = 2,831 \cdot \frac{20}{50} = 6,64 \text{ J/K} \quad (0,25)$$

$$\text{d'où l'entropie créée } \Delta S_{\text{créé}} = \Delta S_{\text{syst}} - \Delta S_{\text{éch}}$$

$$= 8,48 - 6,64 = 1,84 \text{ J/K} \quad (0,5)$$

2) Variation d'entropie: (0,25)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - \delta W_{\text{rev}}}{T} = \frac{n C_v dT + p dV}{T} \quad \text{or } \frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad (0,25)$$

$$dS = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{R dV}{V} \right) \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (0,5)$$

$$\Delta S = 2 \left(20,9 \ln \frac{280}{300} + 8,31 \cdot \ln \frac{50}{30} \right) = 7,06 \text{ J/K} \quad (0,5)$$