

## Examen de Chimie 2

### Exercice 1 (09 points)

Une mole d'un gaz parfait, initialement à l'état 1 ( $P_1 = 1 \text{ atm}$  et  $T_1 = 273 \text{ K}$ ), subit un cycle de 04 transformations réversibles successives suivantes :

- Une compression isotherme de l'état 1 vers l'état 2 ( $V_2 = 6,2 \text{ L}$ )
- Un échauffement isochore de l'état 2 vers l'état 3 ( $P_3 = 4,6 \text{ atm}$ )
- Une détente isobare de l'état 3 vers l'état 4
- Une détente adiabatique de l'état 4 vers l'état 1

1. Calculer  $V_1$ ,  $P_2$ ,  $T_3$ ,  $V_4$  et  $T_4$
2. Calculer (en Joule) pour chaque transformation :  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$
3. Vérifier le principe d'équivalence.

On donne :  $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$

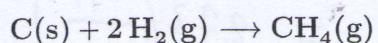
### Exercice 2 (06 points)

On considère une masse  $m = 1 \text{ kg}$  de glace à une température  $\theta_1 = -10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dans une enceinte calorifugée fermée (la capacité calorifique de l'enceinte est négligeable). On donne la température de fusion de la glace  $\theta_{fus} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la chaleur latente de fusion  $\Delta H_{fus} = L_{fus} = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et les capacités calorifiques à pression constante de la glace et de l'eau liquide sont respectivement :  $c_p(\text{glace}) = 2092 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $c_p(\text{eau liquide}) = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

1. Calculer la quantité de chaleur totale à fournir pour transformer cette glace en eau à  $\theta_2 = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .
2. Calculer la variation de l'entropie correspondante à cette transformation. Faite une conclusion.

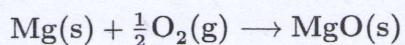
### Exercice 3 (05 points)

1. Considérons la réaction de formation d'une mole de  $\text{CH}_4(\text{gaz})$  :



Calculer l'enthalpie standard molaire de sublimation du carbone sachant que l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta H_r^\circ = -74,85 \text{ kJ}$  et les enthalpies standards molaires de formation des liaisons  $\text{H-H}$  et  $\text{C-H}$  sont respectivement :  $E_{\text{H-H}} = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $E_{\text{C-H}} = -415,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Considérons la réaction de formation d'une mole de  $\text{MgO}(\text{solide})$  :



(On suppose que  $\Delta H_r^\circ = -602 \text{ kJ}$  et  $\Delta S_r^\circ = -108 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  sont indépendantes de la température).

(a) Calculer  $\Delta G_r^\circ$  pour la formation de  $\text{MgO}(\text{s})$  à  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La réaction est-elle possible ou impossible à cette température ?

(b) A quelle température la formation de  $\text{MgO}$  passe de possible à impossible ou vice versa ?

# Corrigé de l'Examen de Chimie 2

page 1/5

05/06/2017

## Exercice 1 (09 points)

1) Calcul de  $V_1$ ,  $P_2$ ,  $T_3$ ,  $V_4$  et  $T_4$

\* Etat ①: •  $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 22,386 \text{ l}$  (0,5)

\* ① → ② isotherme: •  $T_2 = T_1 = 273 \text{ K}$

•  $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1 \cdot 22,386}{6,2} = 3,611 \text{ atm}$  (0,5)

\* ② → ③ isochore: •  $V_3 = V_2 = 6,2 \text{ l}$

•  $T_3 = \frac{T_2 P_3}{P_2} = \frac{273 \cdot 4,6}{3,611} = 347,771 \text{ K}$  (0,5)

\* ③ → ④ isobare: •  $P_4 = P_3 = 4,6 \text{ atm}$

\* ④ → ⑤ adiabatique:

•  $V_4 = \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{1/\gamma} \cdot V_1 = \left(\frac{1}{4,6}\right)^{1/1,4} \cdot 22,386 = 7,526 \text{ l}$  (0,5)

•  $T_4 = T_1 \left(\frac{P_4}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 273 \left(\frac{4,6}{1}\right)^{1,4-1/1,4} = 422,204 \text{ K}$  (0,5)

2) Calcul de  $\vartheta$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$

\* ① → ② isotherme

•  $w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -1 \cdot 8,314 \cdot 273 \ln\left(\frac{6,2}{22,386}\right)$

$w = 2914,065 \text{ J}$  (0,5)

•  $\Delta U = n\left(\frac{R}{\gamma-1}\right)(T_2 - T_1) = 0$  (0,5)

- $Q = \Delta U - W = 0 - 2914,065 = -2914,065 \text{ J}$  (0,5)

- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U = 1,4 \cdot 0 = 0$  (0,5)

\* (2) → (3) isochore

- $W = - \int p dV = 0$  (0,25)

- $Q = Q_V = n c_V (T_3 - T_2) = n \cdot \frac{R}{\kappa-1} (T_3 - T_2)$

$$Q = 1 \cdot \frac{8,314}{1,4-1} \cdot (347,771 - 273) = 1554,115 \text{ J}$$
 (0,5)

- $\Delta U = W + Q = 0 + 1554,115 = 1554,115 \text{ J}$  (0,25)

- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U = 1,4 \cdot 1554,115 = 2175,761 \text{ J}$  (0,25)

\* (3) → (4) isobare

- $W = -p(V_4 - V_3) = -n R (T_4 - T_3)$

$$W = -1 \cdot 8,314 (422,204 - 347,771) = -618,836 \text{ J}$$
 (0,5)

- $Q = Q_p = n c_p (T_4 - T_3) = n \cdot \frac{\kappa R}{\kappa-1} \cdot (T_4 - T_3)$

$$Q = 1 \cdot \frac{1,4 \cdot 8,314}{1,4-1} (422,204 - 347,771) = 2165,926 \text{ J}$$
 (0,5)

- $\Delta U = W + Q = -618,836 + 2165,926 = 1547,09 \text{ J}$  (0,25)

- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U = Q_p = 2165,926 \text{ J}$  (0,25)

\* (4) → (1) adiabatique

- $Q = 0$  (0,25)

- $\Delta U = n \cdot \frac{R}{\kappa-1} \cdot (T_1 - T_4) = 1 \cdot \frac{8,314}{1,4-1} (273 - 422,204)$

$$\Delta U = -3101,205 \text{ J}$$
 (0,25)

- $W = \Delta U - Q = -3101,205 \text{ J}$

$$W = -3101,205 \text{ J} \quad (0,25)$$

- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U = 1,4 (-3101,205) = -4341,687 \text{ J}$  (0,25)

### 3) Principe d'équivalence:

- $W_{\text{cycle}} = \sum W = 2914,065 - 618,836 - 3101,205 + 0$

$$W_{\text{cycle}} = -805,976 \text{ J} \quad (0,25)$$

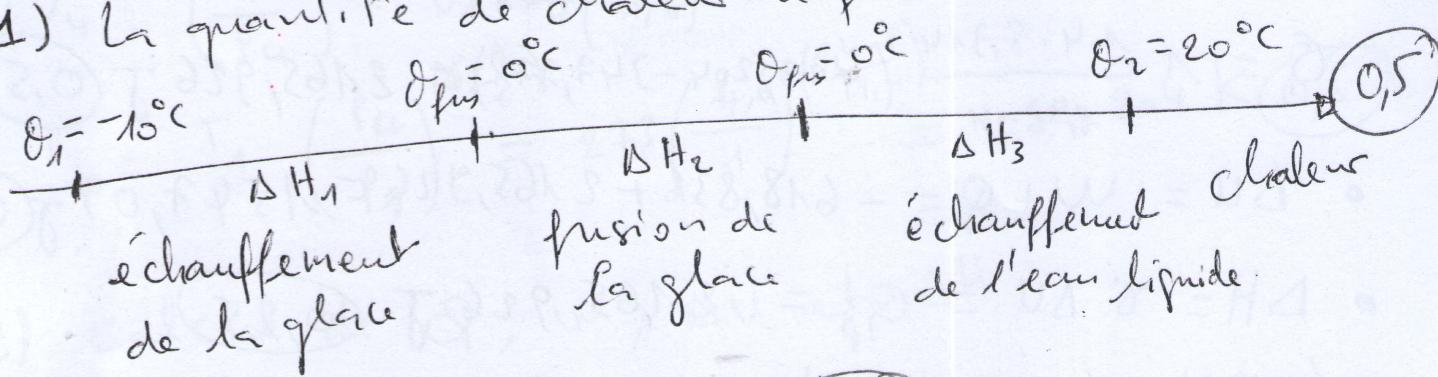
- $Q_{\text{cycle}} = \sum Q = -2914,065 + 1554,115 + 2165,926 + 0$

$$Q_{\text{cycle}} = +805,976 \text{ J} \quad (0,25)$$

Donc:  $Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}}$ : le principe est vérifié. (0,25)

### Exercice 2 (06 points)

1) La quantité de chaleur à fournir: 03 étapes



- $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  (0,5)

- $\Delta H_1 = m \cdot c_p(\text{glace}) (\theta_{\text{fus}} - \theta_1) = 1 \cdot 2092 \cdot (0 + 10)$

$$\Delta H_1 = 20920 \text{ J} = 20,92 \text{ kJ} \quad (0,5)$$

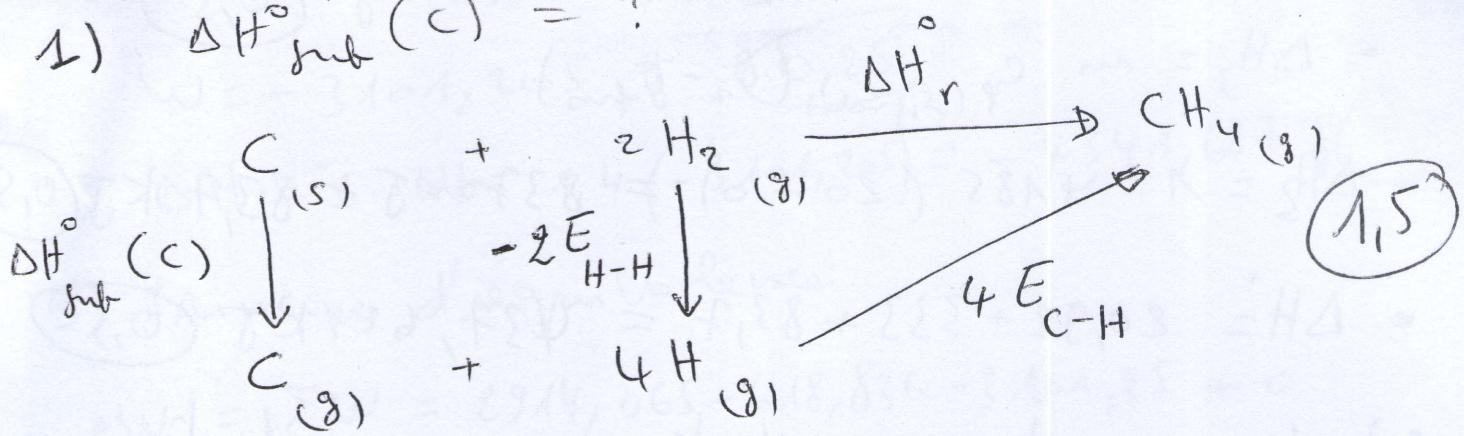
- $\Delta H_2 = m \cdot L_{\text{fus}} = 1 \cdot 333 = 333 \text{ kJ}$  (0,5)
- $\Delta H_3 = m \cdot c_p(\text{liquide}) (\theta_2 - \theta_{\text{fus}})$
- $\Delta H_3 = 1 \cdot 4185 (20 - 0) = 83700 \text{ J} = 83,7 \text{ kJ}$  (0,5)
- $\Delta H = 20,92 + 333 + 83,7 = 437,62 \text{ kJ}$  (0,5)

2) La variation de l'entropie correspondante:

- $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$  (0,5)
- $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} m \cdot c_p(\text{glace}) \frac{dT}{T} = m \cdot c_p \text{ glace} \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1}\right)$
- $\Delta S_1 = 1 \cdot 2092 \cdot \ln\left(\frac{273}{263}\right) = 78,069 \text{ J/K}$  (0,5)
- $\Delta S_2 = \frac{m \cdot L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{1 \cdot 333 \cdot 10^3}{273} = 1219,78 \text{ J/K}$  (0,5)
- $\Delta S_3 = m \cdot c_p(\text{liquide}) \ln\left(\frac{T_2}{T_{\text{fus}}}\right) = 1 \cdot 4185 \ln\left(\frac{293}{273}\right)$
- $\Delta S_3 = 295,883 \text{ J/K}$  (0,5)
- $\Delta S = 78,069 + 1219,78 + 295,883 = 1593,732 \text{ J/K}$
- $S = 1,594 \text{ kJ/K}$  (0,5)
- $\Delta S > 0$  : Transformation irréversible (0,5)

Exercise 3 (0,5 points)

1)  $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(C) = ?$

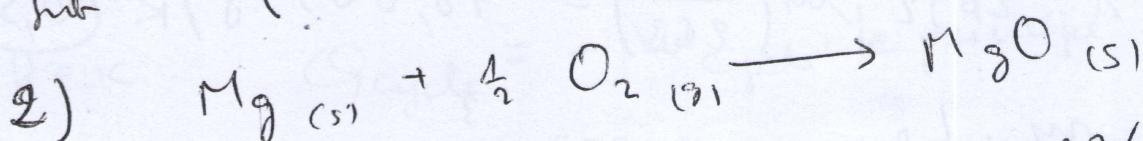


$$\sum \Delta H_i = 0$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(C) - 2 E_{\text{H-H}} + 4 E_{\text{C-H}} - \Delta H_r^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(C) = 2 E_{\text{H-H}} - 4 E_{\text{C-H}} + \Delta H_r^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(C) = 2(-436) - 4(-415,46) + (-74,85) = 715 \text{ kJ/mol}$$



$$(a) \Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T \cdot \Delta S_r^{\circ} = -602 - 273(-108 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -572,52 \text{ kJ}$$

$\Delta G_r^{\circ} < 0 \Rightarrow$  La réaction est possible

$$(b) \Delta H - T \Delta S = 0 \Rightarrow T \cdot \Delta S = \Delta H$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-602}{-108 \cdot 10^{-3}} = 5574 \text{ K}$$

La réaction est impossible (non spontanée)

à  $T > 5574 \text{ K}$