Examen de Rattrapage - LicST Chimie II - 2ème Vague

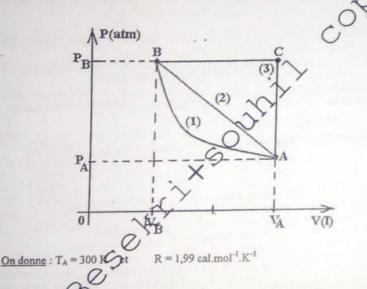
Exercice 1: 06 points

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—) C puis C—) B; comme indiqué sur la figure ci-dessous



. 💙

Pour le chemin (2), établir la relation qui lie la pression P au volume V [P = f(V)].
 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).

 Donner sous forme d'un tableau, pour les trois chemins et les trois cycles proposés, les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques, W(Cal), Q(Cal), ΔU(Cal), ΔH(Cal) et ΔS(Cal.K⁻¹).

Le premier principe est-il vérifié?. En déduire la propriété de chacune de ces grandeurs.

Exercice 2: 06 points

Un morceau de plomb (Pb) pesant 2,5 kg et initialement à t₀ = 35°C est mis en contact avec une source infinie de chaleur de-température t₁ = 1830°C.

Tracer sur un axe des températures toutes les transformations physiques qu'a subies le plomb

entre To (K) et T1 (K). Préciser l'état physique de ces transformations.

Calculer la variation d'enthalpie et d'entropie accompagnant cette transformation physique de To(K) à T1(K).

Données :

Masse molaire du plomb : 207,2 g/mol

Température de fusion du plomb : T_f = 600 K Température de vaporisation du plomb : $T_v = 2016 \text{ K}$ Capacité calorifique du plomb (solide): 0,132 J g⁻¹ K⁻¹

Capacité calorifique du plomb (liquide) : 0,151 J.g. K.1 Capacité calorifique du plomb (vapeur): 0,122 J.g. 1 K.

Chaleur de fusion du plomb 29,05 J.g 1.K 1

Chaleur de vaporisation du plomb : 934,85 J.g-1 K-1



Exercice 3:08 points

Etude d'un équilibre chimique en phase gazeuse parfaite.

L'acétylène (C2H2) peut être produit par pyrolyse du méthane (CH4), principal constituant du gaz naturel, selon la réaction équilibrée suivante :

2CH4 (g)

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

A / Calculer, à l'équilibre :

A T₀ = 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(T₀).
 Dans les conditions fiandards, dans quel sens cet équilibre est-il spontané?
 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) mettant initialement 5 moles de CH4 dans le réacteur, Calculer le coefficient de dissociation a du méthane.

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 CH4.

Données thermochimiques à To = 298 K

composé		C_2H_2 (g)	
ΔH°f/kJ.mol-1	-74,8	226,7	0.0
So / J.K-Imol-I	186,2	200,8	130.6
cp / J.K 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 => P = aV + b

Au point A => Au point B =>

$$P_A = a V_A + b$$

$$P_{B} = a V_{A} + b$$

$$\Rightarrow P_B - P_A = a(V_B - V_A) \Rightarrow a = -3 P_A / V_A \Rightarrow b = 4 P_A 0.25 \times 2$$

$$P = -(3P_A/V_A)V + 4P_A = 0.5$$

2. chemin (1):
$$W_{AB}(1) = \int -P dV = -nRT_A Ln \ V_B/V_A = -nRT_A Ln \ 1/3 \Rightarrow W_{AB}(1) = +2,2 \ RT_A$$
 0.125 $W_{AB}(1) = -Q_{AB}(1) \Rightarrow Q_{AB}(1) = -2,2 \ RT_A$ 0.125

chemin (2):
$$W_{AB}(2) = \int -P dV = \int [-(3P_A/V_A)V + 4P_A] dV = 4/3 P_A V_A \Rightarrow W_{AB}(2) = +2,67 RT_A$$

 $W_{AB}(2) = -Q_{AB}(2) \Rightarrow Q_{AB}(2) = -2,67 RT_A$ 0.125

chemin (3):
$$W_{AB}(3) = W_{AC}(3_1) + W_{CB}(3_2) = 0 - P_B(V_B - V_A) = 2 P_A V_A \Rightarrow W_{AB}(3) = + 4 RT_A$$
 0.25 $W_{AB}(3) = - Q_{AB}(3) \Rightarrow Q_{AB}(3) = - 4 RT_A$ 0.125

3 cycle (12):
$$W_{AA}(12) = W_{AB}(1) - W_{AB}(2) = 2.2 \text{ RT}_A - (+2.67 \text{ RT}_A) \Rightarrow W_{AA}(12) = 10.47 \text{ RT}_A$$

$$W_{AA}(12) = -Q_{AA}(12) \Rightarrow Q_{AA}(12) = +0.47 \text{ RT}_A = 0.125$$

cycle (23):
$$W_{AA}(23) = W_{AB}(2) - W_{AB}(3) = +2.67 \text{ RT}_A - (+4 \text{ RT}_A) \Rightarrow W_{AA}(23) = -1.33 \text{ RT}_A$$
 0.25

$$\begin{array}{c} W_{AA}(23) = - \ Q_{AA}(23) \Rightarrow \boxed{Q_{AA}(23) = \frac{1}{7} \ 1,33} \ \text{NT}_A & 0.125 \\ \text{cycle (13)} : W_{AA}(13) = W_{AB}(1) - W_{AB}(3) = + 2,2 \ \text{RT}_A - (+4 \ \text{RT}_A) \Rightarrow \boxed{W_{AA}(13) = -1,8 \ \text{RT}_A} & 0.25 \\ W_{AA}(13) = - \ Q_{AA}(13) \Rightarrow \boxed{Q_{AA}(13) \Rightarrow 1,8 \ \text{RT}_A} & 0.125 \\ \end{array}$$

4. Tableau:

Grandeurs	W (cal)	Q (cal)	(cal)	ΔH(cal)	ΔS (cal.K-1)
chemin (1)	+ 1313,4	- 1313,40	0	0	0
chemin (2)	+ 1594,0	- 159NB	0	0	0
chemin (3)	+ 2388,0	*2388,0	0	0	0
cycle((23), V	- 280,6	+280,6	- 0	0	0
cycle (23)	- 794,0	794,0	0	0	0
cycle (13)	- 1074,51	+ 1074,6	0	0	0
	6x0,125	6x0,125		→ <u>0,25</u> +	

5. D'après les valeurs calculées de pholeau, le premier principe de thermodynamique est vérifié. Nous constatons aussi que Penergie libre (ΔU), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) sont des fonctions d'état, ne de pendent 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 ΔH_f ; Q3 = m $c_{p(Pb, liq)}$ ($T_v - T_f$); Q4 = m ΔH_v ; Q5 = m $c_{p(Pb, g)}$ ($T_1 - T_v$) (0.25×2) x S Qtotals = Σ Qi = 2500 [0,132 (600 – 308) +29,05 +0,151 (2016 – 600) +934,85 +0,122 (2103 – 2016)] Qtotals = 3067185 J = 306718 kJ 0.5 — $\Delta S1 = \begin{bmatrix} 801/T = \begin{bmatrix} m c_{p(Pb, s)} & dT/T = m c_{p(Pb, s)} & dT/T$

 $\Delta S1 = \int \delta Q1 / T = \int m c_{p(Pb, s)} dT / T - m c_{p(Pb, s)} Ln (T_f / T_0) = 2500 \times 0,132 Ln (600 / 308) = 220,05 J.K^{-1} 0,125 \times 200 \times 10^{-1} M_{\odot} = 200,000 J.K^{-1} 0.000 J.K^{-1$

 $\Delta S2 = m Q2 / T_f = 2500 \times 29,05 / 600 = 121,04 J.K^{-1} 0,125 \times 2$

 $\Delta S3 = \int \delta Q3 / T = \int m c_{p(Pb, 1)} dT / T_{m} m c_{p(Pb, 1)} Ln (T_{v} / T_{d}) = 2500 \times 0,151 Ln (2016 / 600) = 457,51 J.K^{-1} 0.125 \times 200 \times 0.000 = 457,51 J.K^{-1} 0.125 \times 0.000 = 457,51 J.K^{-1} 0.1$

```
\Delta SS = \int \delta QS / T = \int m c_{p0th, p} dT / T = m c_{p0th, p} Ln (T_1 / T_1) = 2500 \times 0,122 Ln (2103 / 2016) = 12,88 J.K^{-1} 0.125 \times 2
                                                                                                                                                                       \Delta S_{\text{total}} = \sum \Delta S(i) = 1970,76 \text{ J.K}^{-1} = 1,97 \text{ kJ.K}^{-1}
 Exercice 3:
A/ Calculer, à l'équilibre
                                              A To = 298 K
                            \Delta H^{\circ}_{R}(298) = [n \Delta H^{\circ}_{f}(C_{2}H_{2}, g) + n \Delta H^{\circ}_{f}(H_{2}, g)] - [n \Delta H^{\circ}_{f}(CH_{4}, g)] \frac{0.25}{3}
                            \Delta H^{\circ}_{R}(298) = [226,7+0] - [2 \times -74,8] \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{R}(298) = +376,3 \text{ kJ} \quad 0.25
                            \Delta S^{\circ}_{R}(298) = [n S^{\circ}(C_{2}H_{2}, g) + n S^{\circ}(H_{2}, g)] - [n S^{\circ}(CH_{4}, g)] 0.25
                            \Delta S^{\circ}_{R}(298) = [200.8 + 3 \times 130.6] - [2 \times 186.2] \Rightarrow \Delta S^{\circ}_{R}(298) = +220.2 \text{ J.K}^{-1}
                           \Delta G^{\circ}_{R}(298) = \Delta H^{\circ}_{R}(298) - 298 \Delta S^{\circ}_{R}(298) \times 10^{-3} = 0.25
                                                                                                                                                                                                                                                                                                  \Rightarrow \Delta G^{\circ}_{R}(298) = +310,68 \text{ kJ} 0.25
                           K_p(298) = \exp(-\Delta G_E^{\circ}(298)/298 \text{ R}) = 0.25
                                                                                                                                                                                                                                                             K_p(193) = 3,27 \cdot 10^{-55} 0.25
                                                                                                                                                                                                                                        =>
2.
                                            L'enthalpie libre standard à 298 K (\(\Delta G^{\text{*}}_{2l}(298)\) étant positif, la réaction est spontance dans le sens (2). 0.5
3.
                                              AT = 1773 K
                          \frac{d(\Delta H^{\circ}_{R}(1773))}{d(\Delta H^{\circ}_{R}(1773))} = \Delta C_{p} dT \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{R}(1773) = \Delta H^{\circ}_{R}(298) + \int_{0}^{\infty} \Delta C_{p} dT = \Delta H^{\circ}_{R}(298) + \Delta C_{p} dT = \Delta C_{p
                          \Delta C_p = \sum v_i c_p \text{ (produits)} - \sum v_i c_p \text{ (réactifs)} = [cp (C_2H_2, g) + 3 cp (H_2, g)] - [2cp (CH_4, g)] 0.125
                           \Delta S^{\circ}_{R}(1773) = \Delta S^{\circ}_{R}(298) + \int \Delta C_{p} dT / T = \Delta S^{\circ}_{R}(298) + \Delta C_{p} Ln T / T_{0} = 0.125
                           \Delta G^{\circ}_{R}(1773) = \Delta H^{\circ}_{R}(1773) - 1773 \Delta S^{\circ}_{R}(1773) \times 10^{-3} 0.125
                           K_p(1773) = \exp \left[-\Delta G^o_R(1773) / 1773 R\right] 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}^3
                          \Delta H^{\circ}_{R}(1773) = +376,3 + 59,7 \times 10^{-3}(1773 - 298) = +464,36 \text{ kJ} \Delta H^{\circ}_{R}(1773) = +464,36 \text{ kJ} 0.25
                          \Delta S^{\circ}_{R}(1773) = 220,2 + 59,7 \text{Ln}(1773/298) = 326,66 \text{J.K}^{-1} \Delta S^{\circ}_{R}(1773) = 326,66 \text{J.K}^{-1} 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 0.25
K_p(1773) = \exp\left(-(-114,82)/1773 \times 8,31 \cdot 10^{-3}\right) \Rightarrow K_p(1773) = 2423,71 \quad 0.25
                          3a) calcula du coefficient de dissociation de
                                                                                                         2CH4 (g)
                                                                                                                                                                                                                                                                                                              C2H2 (g)
                           t_0 = 0
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        0
                         teq
                                                                                                            5-2800
                          (Pi)cq
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           3500
                                                                                                                                                                                                                                                     0,125 x 3
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            35cg P1/(5+25cg)
                       \begin{array}{l} K_p(1773) = \left[ \xi_{eq} \ P_t / \left( 5 + 2 \xi_{eq} \right) \right] \left[ 3 \xi_{eq} \ P_t / \left( 5 + 2 \xi_{eq} \right) \right]^3 / \left[ \left( 5 - 2 \xi_{eq} \right) P_t / \left( 5 + 2 \xi_{eq} \right) \right]^2 \underbrace{0.25}_{\Rightarrow K_p(1773) = 27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)^2}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)} K_p(1773) / 27 \ P_t^2 \Rightarrow \xi_{eq}^4 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^4 \right) = \left[ K_p(1773) / 27 \ P_t^2 \right]^{1/2} \underbrace{comme}_{\Rightarrow K_p(1773) / 27 \ P_t^2} \left[ V_p(1773) / 27 \ P_t^2 \right]^{1/2} = \left( 2423,71 / 27 \ x \ 1^2 \right)^{1/2} = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq}^2 \right)}_{\Rightarrow \xi_{eq}^4 = 9.47 \underbrace{27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / \left( 25 - 4 \xi_{eq
                        \Rightarrow 38,88 \ \xi_{eq}^{2} = 47,35 \ \underline{0.25} \ \Rightarrow \xi_{eq} = (47,35/38,88)^{1/2} \Rightarrow \xi_{eq} = 1.1 \Rightarrow \alpha = 2 \ \xi_{eq}/5 = 0,44 \Rightarrow \alpha = 44\% \ \underline{0.5}
                        3b) composition à l'équilibe
                                                                                          composé
                                                                                                                                                                                C2H2
                                                                                                                                                                                                                                                                   CH
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    H2
                                                                                                                                                            5(1-\alpha) = 2.8
                                                                                                                                                                                                                                                   2,5 \alpha = 1,1
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    7.5 \alpha = 3.3
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                0,125 x 3
```

AS4 = m Q4 / T, = 2500 x 934,85 / 2016 = 1159,28 J.K-1 0.125 x 2

B / Déplacement de l'équilibre

- a) diminution de P_t ⇒ l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles
 ⇒ le sens (1) est favorisé 0,5
- b) diminution de la température ⇒ sens exothermique favorisé ⇒ sens (2) 0,5
- c) diminution de du nombre de moles de CH₄ \Rightarrow sens de la formation de CH₄ favorisé \Rightarrow sens (2) 0.5