

Faculté de Chimie.
Examen Final de Chimie 2 (ST)
Juin 2014



2^{ème} Vague (durée 1h30)

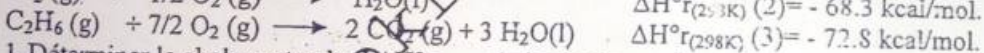
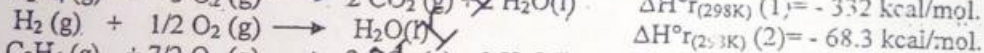
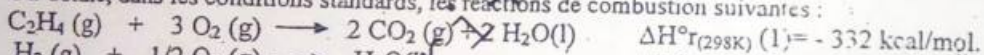
Exercice 1 : (7 points)

Soit le cycle composé de deux isothermes ($1 \rightarrow 2$) et ($3 \rightarrow 4$) et deux isochores ($2 \rightarrow 3$) et ($4 \rightarrow 1$) correspondant à la transformation réversible de l'air qui est considéré comme un gaz parfait avec $C_v = (5R/2)$ et $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. A l'état 1, la pression est $P_1 = 1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ N/m}^2$ et la température est $T_1 = 300 \text{ K}$. A l'état 3, la pression est $P_3 = 4P_1$ et la température est $T_3 = 600 \text{ K}$.

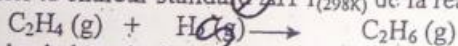
- 1-Calculer (P_i, V_i, T_i) pour chacun des états et pour une mole de gaz.
- 2-Donner le digramme (P, V) correspondant à ce cycle.
- 3-Calculer, en Joules, les quantités de Chaleur Q_{12}, Q_{23}, Q_{34} et Q_{41} , échangées par une mole de gaz au cours d'un cycle.
- 4-Calculer, en Joules, les travaux W_{12} et W_{34} échangés par une mole de gaz au cours du cycle. En déduire W_{cycle} et Q_{cycle} . Le premier principe est-il vérifié?
- 5-Le cycle en question est appelé cycle de Stirling, déduire des résultats précédents le rendement thermodynamique, $r = (-W_{\text{cycle}})/(Q_{23} + Q_{41})$. Comparé ce rendement à celui que l'on obtiendrait si le cycle était celui de Carnot entre les mêmes températures T_1 et T_3 ($r = 1 - \frac{T_{\text{source froide}}}{T_{\text{source chaude}}}$). Expliquer la différence.

Exercice 2 : (7 points)

On donne, dans les conditions standards, les réactions de combustion suivantes :



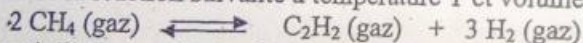
- 1-Déterminer la chaleur standard $\Delta H^\circ_{r(298\text{K})}$ de la réaction suivante :



- 2-Calculer la chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ sachant que $\Delta H^\circ_{f(298\text{K})}(\text{C}_2\text{H}_4) = 3.04 \text{ kcal/mol}$.
- 3-En utilisant un cycle, déterminer la chaleur de formation de la liaison simple C-C sachant que $\Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{C}_s) = 171.2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}(\text{H}-\text{H}) = -104.0 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}(\text{C}-\text{H}) = -99.5 \text{ kcal/mol}$.

Exercice 3: (6 points)

On considère la réaction suivante à température T et volume V constants:



A l'instant initial, on mélange 6 moles de CH_4 , 2 moles de C_2H_2 et 1 mole de H_2 .

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il ne reste que 2 moles de CH_4 , la pression totale d'équilibre vaut alors $P_{\text{tot}} = 1.5 \text{ atm}$.

- 1- Donner la composition du système à l'équilibre.
- 2- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette température.
- 3- Déduire alors la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à $T = 300 \text{ K}$ avec la constante des gaz parfait, $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Examen final Corrigé - 2^o Vague

Exercice 1 (7pts)

$$1 - V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = 24,6 \text{ L} \quad (0,25)$$

$$V_3 = \frac{RT_3}{4P_1} = 12,3 \text{ L} \quad (0,25)$$

transformation 1 → 2: isotherme ⇒ $T_1 = T_2 = 300 \text{ K}$

3 → 4: " " " ⇒ $T_3 = T_4 = 600 \text{ K}$

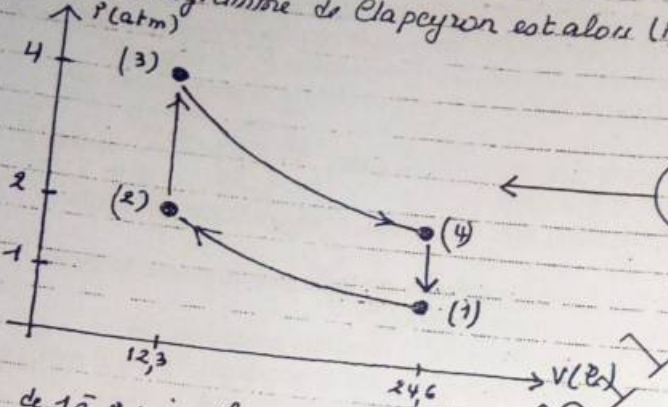
2 → 3: isochore ⇒ $V_2 = V_3 = 12,3 \text{ L}$

4 → 1: " " " ⇒ $V_4 = V_1 = 24,6 \text{ L}$

$$\Rightarrow P_3 = \frac{RT_3}{V_3} = 4 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_2 = P_4 = \frac{RT_4}{V_4} = 2 \text{ atm} \quad (0,25)$$

2/ le diagramme de Clapeyron est alors (P,V):



3/ de 1 à 2: isotherme ⇒ $dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (0,25)$

4/ de même, on a $Q_{34} = -W_{34} = RT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (0,25)$ et $Q_{34} = 3456 \text{ J} \quad (0,25)$

de 2 à 3: $dV = 0 \Rightarrow W_{23} = 0 \Rightarrow Q_{23} = \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2) \quad (0,25)$

de même $Q_{41} = C_V(T_4 - T_1) \quad (0,25)$ et $Q_{41} = -6232,5 \text{ J} \quad (0,25)$

transf.	Q (J)	W (J)
1 → 2	-1728	+1728 0,25
2 → 3	+6232,5	0
3 → 4	+3456	-3456 0,25
4 → 1	-6232,5	0

$Q_{\text{cycle}} = +1728 \text{ J} \quad (0,25)$
 $W_{\text{cycle}} = -1728 \text{ J} \quad (0,25)$

⇒ $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$

le 1^o principe est vérifié $(0,25)$

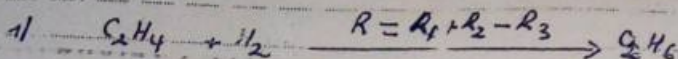
5/ $\eta(\text{Stirling}) = \frac{1728}{6232,5 + 3456} = 18\%$

$\eta(\text{Carnot}) = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$

la différence vient du fait que le cycle de Carnot, les transferts 2 → 3 et 4 → 1 sont adiabatiques et donc pas d'échange de chaleur avec l'ext au contraire du cycle de Stirling $(1,25)$

Exercice 2 (7pts)

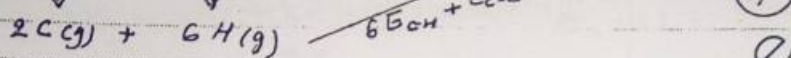
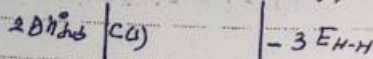
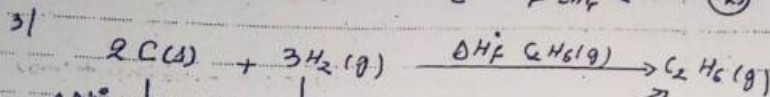
exame final suite 2vape



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{R1}^\circ + \Delta H_{R2}^\circ - \Delta H_{R3}^\circ \leftarrow (0,5)$$

$$\Delta H_R^\circ = -327,5 \text{ kJ/mol} \leftarrow (0,25)$$

2) $\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ C_2H_6 - \Delta H_f^\circ C_2H_4 - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ O_2 \leftarrow (0,25) \Rightarrow \Delta H_f^\circ C_2H_6(g) = -39,46 \text{ kcal/mol}$

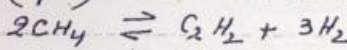


$$\Delta H_f^\circ C_2H_6(g) = 2\Delta H_{f,sub}^\circ C(s) - 3E_{H-H} + 6E_{C-H} + E_{C-C} \leftarrow (1)$$

$$-39,46 = 2 \times 171,2 + 3 \times 104 - 6 \times 99,5 + E_{C-C}$$

$$\Rightarrow E_{C-C} = -376,86 \text{ kcal/mol} \leftarrow (1)$$

Exercice 3 (6pts)



$t=0 \quad 6 \quad 2 \quad 1$

bei $6-2x \quad 2+x \quad 1+3x \leftarrow (1)$

à l'équilibre, on a $CH_4 = 6-2x = 2 \Rightarrow x = 2 \text{ moles} \leftarrow (0,5)$

alors $CH_4 = 2 \text{ moles} ; C_2H_2 = 4 \text{ moles} ; H_2 = 7 \text{ moles} \leftarrow (0,75)$

2) $K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{C_2H_2}}{P_{CH_4}^2} = \frac{[P_e^{2/3}]^3 [P_e^{1/3}]^4}{[P_e^{2/3}]^2} = \frac{P_e^2 \cdot 7^3 \cdot 4}{4 \cdot 13^2} \leftarrow (2)$

$$K_p = 4,566 \leftarrow (0,75)$$

3) à l'équilibre, on écrit:

$$\Delta G_R(T) = -RT \ln K_p \leftarrow (0,5)$$

$$\Rightarrow \Delta G_R(T) = -3785,96 \text{ Joules} \leftarrow (0,5)$$