



**1<sup>re</sup> Année Licence ST - Année 2014/2015**  
**Examen Final de Chimie II (Thermodynamique)**

**Deuxième  
Vague**

**Exercice 1 : (07pts)**

Une machine utilise une mole d'un gaz parfait de capacité calorifique  $C_v$  égale à  $2,9 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , décrivant le cycle des transformations suivantes :

- Transformation de A à B : Chauffage adiabatique de  $T_A = 350 \text{ K}$  à  $T_B = 470 \text{ K}$ .
- Transformation de B à C : Chauffage isobare  $V_B = 4,5 \text{ l}$  à  $V_C = 5,0 \text{ l}$ .
- Transformation de C à D : Refroidissement adiabatique
- Transformation de D à A : Refroidissement isochore.

- 1) Calculer le rapport  $\gamma = C_p/C_v$ .
- 2) Calculer la chaleur, le travail et l'énergie interne échangés, pour chaque étape ainsi que pour le cycle.
- 3) Sachant que le rendement thermique ( $R_t$ ) est égal au travail du cycle sur la quantité de chaleur reçue par le cycle, démontrer que

$$R_t = 1 - [(T_D - T_A) / \gamma (T_C - T_B)]$$

**Exercice 2 : (06 pts)**

A  $T = 298 \text{ K}$ , la combustion à pression constante de 4 gramme de méthane (réaction suivante) dégage une quantité de chaleur de 53,2 Kcal.



- 1) A partir des données ci-dessus, calculer la variation de l'enthalpie standard de combustion du méthane
- 2) Calculer la variation de l'énergie interne qui accompagne cette réaction, en négligeant les volumes des phases condensées.
- 3) Déterminer les énergies des liaisons C-H et C=C, dans les molécules suivantes  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

On donne à  $T = 298 \text{ K}$  :  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{CH}_4(\text{g})) = -212,8 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = -337,2 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -68,32 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -94,05 \text{ kcal/mol}$  et  $\Delta H^\circ_{\text{at}}(\text{C}(\text{s})) = 171,0 \text{ kcal/mol}$  et  $\Delta H^\circ_{\text{at}}(\text{H}) = -104,2 \text{ kcal/mol}$  (Energie de liaison).

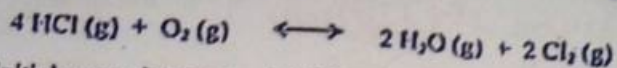
*Voir la suite au verso*

Exercice 3 : (07pts)

Deuxième

Vague

On réalise l'équilibre suivant à 423K :



En partant initialement de 3 moles de HCl et de 2 moles de  $\text{O}_2$ , on constate qu'à l'équilibre thermodynamique, il ne reste plus que 0,8 mole de HCl.

- 1) Donner le nombre de moles de chaque espèce gazeuse à l'équilibre.
- 2) Exprimer la constante d'équilibre  $K_p$  en fonction de la pression totale.
- 3) Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 423K pour une pression totale  $P_t = 1 \text{ atm}$  ( $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Que signifie le signe de  $\Delta G^\circ_R$  ?
- 4) Calculer la valeur de l'enthalpie standard de cette réaction à 423K. Que signifie le signe de  $\Delta H^\circ_R$  ?
- 5) Quel est l'effet sur la réaction :
  - De l'augmentation de la pression totale.
  - De la diminution de la quantité d'eau.

On donne les entropies standards à 423K :  $S^\circ[\text{H}_2\text{O(g)}] = 189 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;  
 $S^\circ[\text{HCl(g)}] = 187 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;  $S^\circ[\text{O}_2\text{(g)}] = 205 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;  $S^\circ[\text{Cl}_2\text{(g)}] = 223 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

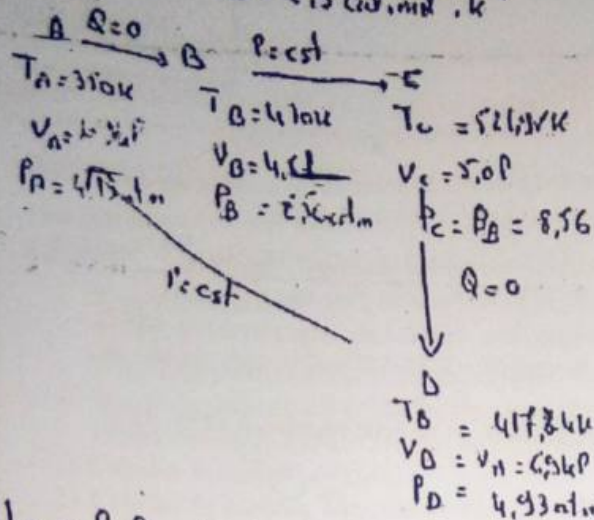
Bon courage



Ex 1:

$n = 1 \text{ mol}$

$C_V = 2.5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1 \times 0.082 \times 470}{4.5} = 8.56 \text{ atm}$

$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = \frac{8.56 \times 5}{0.082} = 521.55 \text{ K}$

$T_D = 417.84 \text{ K}$   
 $V_D = V_A = 4.5 \text{ l}$   
 $P_D = 4.13 \text{ atm}$

copie

1) - calculer le rapport  $\gamma = C_P / C_V$

$C_P = R + C_V = 2.1 + 2.9 = 5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{2.9} = 1.72$

$\frac{P}{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = \text{const}$

$A \rightarrow B : Q = 0 \Rightarrow P V^{\gamma} = \text{const} \Rightarrow \frac{P_A T_A^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{P_B T_B^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = 1 \Rightarrow P_B = P_A \left( \frac{T_A}{T_B} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$   
 $P_B = 4.13 \left( \frac{310}{470} \right)^{\frac{1.72}{0.72}} = 8.56 \text{ atm}$

$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{0.082 \times 310}{4.13} = 6.24 \text{ l}$

$A \rightarrow D : Q = 0 \Rightarrow P_C V_C^{\gamma} = P_D V_D^{\gamma} \Rightarrow \frac{P_C}{P_D} = \left( \frac{V_D}{V_C} \right)^{\gamma} \Rightarrow P_D = \left( \frac{P_C}{V_D/V_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_C$   
 $P_D = \left( \frac{8.56}{5/4.5} \right)^{\frac{1}{1.72}} \cdot 4.5 = 4.13 \text{ atm}$

1)  $C \rightarrow D$ :  $Q=0$   $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_D = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^\gamma \cdot P_C$   $V_D = V_A = 6.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$P_D = \left(\frac{5}{6.2}\right)^{1.67} \cdot 3.56 \Rightarrow P_D = 4.93 \text{ atm} \quad (0.28)$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{nR} = \frac{4.93 \cdot 6.94}{0.032} = 417.24 \text{ K} \quad (0.29)$$

2).

$A \rightarrow B$ :  $Q=0 \text{ cal} \Rightarrow W_{A \rightarrow B} = \Delta U = C_V (T_B - T_A) = 2.5(470 - 350) = 317.5 \text{ cal} \quad (0.30)$

$B \rightarrow C$ :  $P=\text{const}$ :  $Q_{B \rightarrow C} = C_P (T_C - T_B) = 4.5(521.94 - 470) = 234.50 \text{ cal} \quad (0.31)$

$$W_{B \rightarrow C} = -P_B (V_C - V_B) = -3.56(5 - 4.4) = -2.28 \text{ atm} \cdot \text{m} = -103.76 \text{ cal} \quad (0.32)$$

$$\Delta U = C_V (T_C - T_B) = 2.5(521.94 - 470) = 150.62 \text{ cal} \quad (0.33)$$

$C \rightarrow D$ :  $Q=0 \Rightarrow W_{C \rightarrow D} = \Delta U = C_V (T_D - T_C) = 2.5(417.24 - 521.94) = -263.63 \text{ cal} \quad (0.34)$

$D \rightarrow A$ :  $V=\text{const}$ :  $W_{D \rightarrow A} = 0 \text{ cal} \Rightarrow Q_{D \rightarrow A} = \Delta U = C_V (T_A - T_D) = 2.5(417.24 - 350) = -194.99 \text{ cal} \quad (0.35)$

cycle:  $180^\circ \text{C}$ :  $Q_{\text{cycle}} = 317.5 + 234.50 - 263.63 - 194.99 = 59.27 \text{ cal} \quad (0.36)$

$W_{\text{cycle}} = 317.5 + 103.76 - 303.63 - 194.99 = -59.27 \text{ cal} \quad (0.37)$

$Q_{\text{cycle}} = 317.5 + 150.62 - 303.63 - 194.99 = 0 \quad (0.38)$

1)  $R_1 = \left| \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{in}}} \right| = \left| \frac{59.27}{256.10} \right| \times 100 = 23.28\%$

$$R_2 = 1 - \left[ \frac{(T_D - T_A)}{\gamma(T_C - T_B)} \right] = 1 - \left[ \frac{417.24 - 350}{1.67(521.94 - 470)} \right] = 1 - \left[ \frac{67.24}{27.74} \right] = 22.51\%$$

$$= 1 - \left[ \frac{2.5(417.24 - 350)}{4.5(521.94 - 470)} \right] = 1 - \left[ \frac{167.1}{27.74} \right] = 22.51\%$$

(0.39)

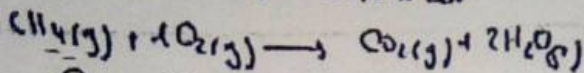


Ex 2:

T = 298 K

m = 4 g

Q = - 63,2 kcal



$n = \frac{m}{M} = \frac{4}{16} = 0,25 \text{ mol}$

$\Delta H_{\text{comb}} = \frac{Q}{n} = \frac{-63,2}{0,25} = -252,8 \text{ kcal/mol}$

1).  $\Delta U_{\text{comb}}?$

$\Delta H_{\text{comb}} - \Delta U_{\text{comb}} = RT\Delta n$

avec  $\Delta n = n_{\text{g, produit}} - n_{\text{g, reactif}}$

$\Delta n = 1 - 3 = -2 \text{ mol}$

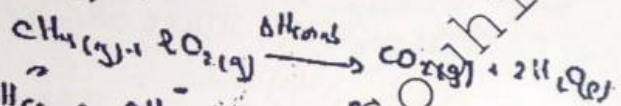
$\Delta U_{\text{comb}} = \Delta H_{\text{comb}} + RT\Delta n$

$\Delta U_{\text{comb}} = -252,8 + (8,314 \times 298 \times -2) = -273,99 \text{ kcal/mol}$

$\Delta U_{\text{comb}} = -273,99 \text{ kcal/mol}$

2).  $\Delta H_{\text{C-H}}, \Delta H_{\text{C-C}}?$

Dans  $\text{CH}_4(\text{g})$

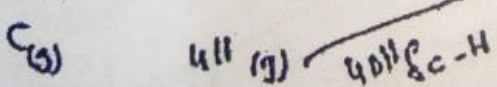
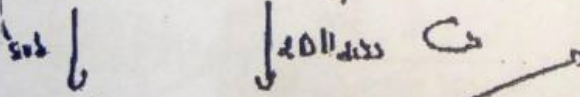
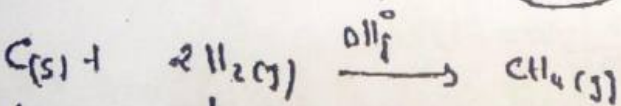


$\Delta H_{\text{R}} = \Delta H_{\text{comb}} = \Delta H_{\text{f, CO}_2} + 2\Delta H_{\text{f, H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{f, CH}_4} - 2\Delta H_{\text{f, O}_2}$

$\Delta H_{\text{f, CH}_4} = \Delta H_{\text{f, CO}_2} + 2\Delta H_{\text{f, H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{comb}}$

$\Delta H_{\text{f, CH}_4} = -94,05 - 2(-67,32) - (-252,8)$

$\Delta H_{\text{f, CH}_4} = -17,89 \text{ kcal/mol}$



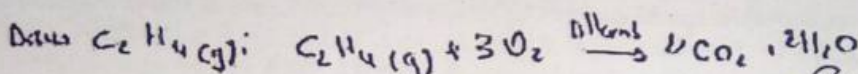
$$\sum \Delta H_{f, \text{cell}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{sub}} + 2 \Delta H_{\text{diss}} + 4 \Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-C}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{C-H}} = \frac{1}{4} \left( \Delta H_{\text{C-C}} - \Delta H_{\text{sub}} - 2 \Delta H_{\text{diss}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{C-H}} = \frac{1}{4} \left( -171 - 2(104,2) \right)$$

$$\Delta H_{\text{C-H}} = -99,32 \text{ kcal/mol} \quad (0,75)$$

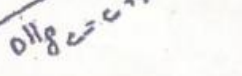
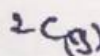
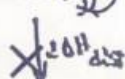
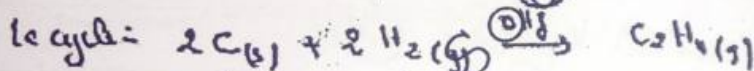


$$\Delta H_{\text{comb}} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} - 3 \Delta H_{\text{O}_2}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \Delta H_{\text{CO}_2} + 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{comb}}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2(-94,05) + 2(-68,32) - (-137,21)$$

$$= 12,46 \text{ kcal/mol} \quad (0,75)$$



$$2 \Delta H_{\text{sub}} + 2 \Delta H_{\text{diss}} + 4 \Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0$$

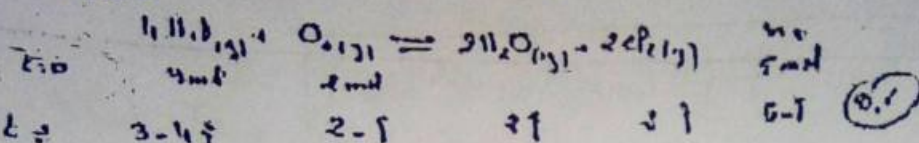
$$\Delta H_{\text{C-C}} = \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} - 4 \Delta H_{\text{C-H}} - 2 \Delta H_{\text{sub}} - 2 \Delta H_{\text{diss}}$$

$$= 12,46 - 4(-99,32) - 2(171) - 2(104,2)$$

$$= 140,66 \text{ kcal/mol} \quad (0,75)$$



$$T = 423 \text{ K}$$



$$t = 3-4 \quad 2-1 \quad 21 \quad 21 \quad 6-1 \quad (0,1)$$

1) - à  $t = 3-4$  : On note que  $n_{H_2O}$  de  $H_2O = 3-4 = 0,8$

$$\xi = \frac{3-0,8}{4} = 0,55 \text{ mol} \quad (0,7) \Rightarrow n_1 = 5 \cdot 0,55 = 2,75 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = 0,8 \text{ mol} \quad (0,9) \quad n_{O_2} = 2 - 0,55 = 1,45 \text{ mol} \quad (0,9) \quad n_{H_2O} = 2,1 \text{ mol} \quad (0,9)$$

$$2) \quad K_p = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}}{P_{H_2}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{\left(\frac{n_{H_2O}}{n_1} \cdot P_T\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{Cl_2}}{n_1} \cdot P_T\right)}{\left(\frac{n_{H_2}}{n_1} \cdot P_T\right)^4 \cdot \left(\frac{n_{O_2}}{n_1} \cdot P_T\right)} = \frac{n_{H_2O}^2 \cdot n_{Cl_2}}{n_{H_2}^4 \cdot n_{O_2}} \cdot \frac{1}{P_T} \quad (0,7)$$

$$K_p = \frac{(1,1)^2 \cdot (1,1)^2}{(0,3)^4 \cdot (1,45)} \cdot \frac{1}{P_T} \Rightarrow K_p = \frac{10,96}{P_T} \quad (0,7)$$

3) -  $\Delta G_R$  à  $T = 423 \text{ K}$  :  $\Delta G_R = -RT \ln K_p = -8,32 (423) \ln (10,96) \quad (0,7)$

$$\Delta G_R = -8,60 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (0,7)$$

$$\Delta G_R < 0 \Rightarrow \text{la react} \text{ se fait dans le sens } (0,7)$$

4)  $\Delta H_R^\circ$  ?  $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta H_R^\circ = \Delta G_R^\circ + T \Delta S^\circ \quad (0,7)$

$$\Delta S_R^\circ = 2S_{H_2O}^\circ - 4S_{H_2}^\circ - S_{O_2}^\circ \quad (0,7)$$

$$= 2(189) + 2(-189) - 4(187) - 207$$

$$= -129 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,7)$$

$$\Delta H_R^\circ = -8,60 + 423(-129 \cdot 10^{-3}) = -63,167 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (0,7)$$