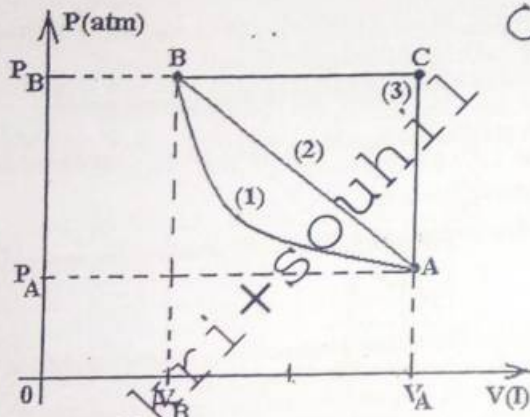


Examen de Rattrapage - LicST Chimie II - 2^{ème} Vague

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 P-V)
- Chemin (3) (A → C puis C → B ; comme indiqué sur la figure ci-dessous)



On donne : $T_A = 300 \text{ K}$ et $R = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1. Pour le chemin (2), établir la relation qui lie la pression P au volume V [$P = f(V)$].
2. 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).
4. Donner sous forme d'un tableau, pour les trois chemins et les trois cycles proposés, les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques, $W(\text{Cal})$, $Q(\text{Cal})$, $\Delta U(\text{Cal})$, $\Delta H(\text{Cal})$ et $\Delta S(\text{Cal.K}^{-1})$.
5. 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 $t_0 = 35^\circ\text{C}$ est mis en contact avec une source infinie de chaleur de température $t_1 = 1830^\circ\text{C}$.

1. Tracer sur un axe des températures toutes les transformations physiques qu'a subies le plomb entre T_0 (K) et T_1 (K). Préciser l'état physique de ces transformations.
2. Calculer la variation d'enthalpie et d'entropie accompagnant cette transformation physique de T_0 à T_1 (K).

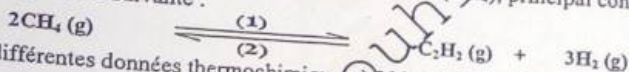
Données :

Masse molaire du plomb : 207,2 g/mol
 Température de fusion du plomb : $T_f = 600\text{ K}$
 Température de vaporisation du plomb : $T_v = 2016\text{ K}$
 Capacité calorifique du plomb (solide) : $0,132\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Capacité calorifique du plomb (liquide) : $0,151\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Capacité calorifique du plomb (vapeur) : $0,122\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Chaleur de fusion du plomb : $29,05\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 Chaleur de vaporisation du plomb : $934,85\text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 3 : 08 points

Etude d'un équilibre chimique en phase gazeuse parfaite.

L'acétylène (C_2H_2) peut être produit par pyrolyse du méthane (CH_4), principal constituant du gaz naturel, selon la réaction équilibrée suivante :



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

A / Calculer, à l'équilibre :

- 1) A $T_0 = 298\text{ K}$, l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de réaction et en déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_p(T_0)$.
- 2) Dans les conditions standards, dans quel sens cet équilibre est-il spontané ?
- 3) A $T = 1773\text{ K}$, 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) En mettant initialement 5 moles de CH_4 dans le réacteur, calculer le coefficient de dissociation α du méthane.
 3b) 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 CH_4 .

Données thermochimiques à $T_0 = 298\text{ K}$

composé	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-74,8	226,7	0,0
$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	186,2	200,8	130,6
$c_p / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	35,3	43,9	28,8

$$\Delta S_4 = m Q_4 / T_r = 2500 \times 934,85 / 2016 = 1159,28 \text{ J.K}^{-1} \quad 0,125 \times 2$$

$$\Delta S_5 = \int \delta Q_5 / T = \int m c_{p(H_2, g)} dT / T = m c_{p(H_2, g)} \ln(T_1 / T_r) = 2500 \times 0,122 \ln(2103 / 2016) = 12,88 \text{ J.K}^{-1} \quad 0,125 \times 2$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \sum \Delta S(i) = 1970,76 \text{ J.K}^{-1} = 1,97 \text{ kJ.K}^{-1} \quad 0,5$$

Exercice 3 :

A/ Calculer, à l'équilibre

1. A $T_0 = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_R^\circ(298) = [n \Delta H_f^\circ(C_2H_2, g) + n \Delta H_f^\circ(H_2, g)] - [n \Delta H_f^\circ(CH_4, g)] \quad 0,25$$

$$\Delta H_R^\circ(298) = [226,7 + 0] - [2 \times -74,8] \Rightarrow \Delta H_R^\circ(298) = +376,3 \text{ kJ} \quad 0,25$$

$$\Delta S_R^\circ(298) = [n S^\circ(C_2H_2, g) + n S^\circ(H_2, g)] - [n S^\circ(CH_4, g)] \quad 0,25$$

$$\Delta S_R^\circ(298) = [200,8 + 3 \times 130,6] - [2 \times 186,2] \Rightarrow \Delta S_R^\circ(298) = +220,2 \text{ J.K}^{-1} \quad 0,25$$

$$\Delta G_R^\circ(298) = \Delta H_R^\circ(298) - 298 \Delta S_R^\circ(298) \times 10^{-3} \quad 0,25 \Rightarrow \Delta G_R^\circ(298) = +310,68 \text{ kJ} \quad 0,25$$

$$K_p(298) = \exp(-\Delta G_R^\circ(298) / 298 R) \quad 0,25 \Rightarrow K_p(298) = 3,27 \cdot 10^{-55} \quad 0,25$$

2. L'enthalpie libre standard à 298 K ($\Delta G_R^\circ(298)$) étant positif, la réaction est spontanée dans le sens (2). 0,5

3. A $T = 1773 \text{ K}$

Loi de Kirchhoff

$$d(\Delta H_R^\circ(1773)) = \Delta C_p dT \Rightarrow \Delta H_R^\circ(1773) = \Delta H_R^\circ(298) + \int \Delta C_p dT = \Delta H_R^\circ(298) + \Delta C_p (T - T_0) \quad 0,125$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i c_p(\text{produits}) - \sum \nu_i c_p(\text{réactifs}) = [c_p(C_2H_2, g) + 3 c_p(H_2, g)] - [2 c_p(CH_4, g)] \quad 0,125$$

$$\Delta S_R^\circ(1773) = \Delta S_R^\circ(298) + \int \Delta C_p dT / T = \Delta S_R^\circ(298) + \Delta C_p \ln T / T_0 \quad 0,125$$

$$\Delta G_R^\circ(1773) = \Delta H_R^\circ(1773) - 1773 \Delta S_R^\circ(1773) \times 10^{-3} \quad 0,125$$

$$K_p(1773) = \exp(-\Delta G_R^\circ(1773) / 1773 R) \quad 0,125$$

Applications numériques :

$$\Delta C_p = [43,9 + 3 \times 28,8] - [2 \times 35,3] \Rightarrow \Delta C_p = 59,7 \text{ J.K}^{-1} \quad 0,25$$

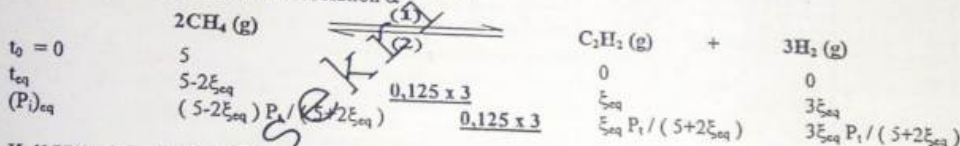
$$\Delta H_R^\circ(1773) = +376,3 + 59,7 \times 10^{-3} (1773 - 298) = +464,36 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_R^\circ(1773) = +464,36 \text{ kJ} \quad 0,25$$

$$\Delta S_R^\circ(1773) = 220,2 + 59,7 \ln(1773 / 298) = 326,66 \text{ J.K}^{-1} \Rightarrow \Delta S_R^\circ(1773) = 326,66 \text{ J.K}^{-1} \quad 0,25$$

$$\Delta G_R^\circ(1773) = +464,36 - 1773 \times 326,66 \times 10^{-3} \Rightarrow \Delta G_R^\circ(1773) = -114,82 \text{ kJ} \quad 0,25$$

$$K_p(1773) = \exp(-(-114,82) / 1773 \times 8,31 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow K_p(1773) = 2423,71 \quad 0,25$$

3a) calcul du coefficient de dissociation α



$$K_p(1773) = \left[\frac{\xi_{eq} P_t}{(5 + 2\xi_{eq})} \right] \left[\frac{3\xi_{eq} P_t}{(5 + 2\xi_{eq})} \right]^3 \left[\frac{(5 - 2\xi_{eq}) P_t}{(5 + 2\xi_{eq})} \right]^2 \quad 0,25$$

$$\Rightarrow K_p(1773) = 27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / (25 - 4\xi_{eq}^2)^2 \Rightarrow K_p(1773) = 27 \xi_{eq}^4 P_t^2 / (25 - 4\xi_{eq}^2)^2$$

$$\Rightarrow \xi_{eq}^4 / (25 - 4\xi_{eq}^2)^2 = K_p(1773) / 27 P_t^2 \Rightarrow \xi_{eq}^2 / (25 - 4\xi_{eq}^2) = [K_p(1773) / 27 P_t^2]^{1/2}$$

$$\text{comme } [K_p(1773) / 27 P_t^2]^{1/2} = (2423,71 / 27 \times 1^2)^{1/2} = 9,47 \Rightarrow \xi_{eq}^2 = 9,47 (25 - 4\xi_{eq}^2) = 47,35 - 37,88 \xi_{eq}^2$$

$$\Rightarrow 38,88 \xi_{eq}^2 = 47,35 \quad 0,25 \Rightarrow \xi_{eq} = (47,35 / 38,88)^{1/2} \Rightarrow \xi_{eq} = 1,1 \Rightarrow \alpha = 2 \xi_{eq} / 5 = 0,44 \Rightarrow \alpha = 44\% \quad 0,5$$

3b) composition à l'équilibre

composé	C_2H_2	CH_4	H_2
t_{eq}	$5(1 - \alpha) = 2,8$	$2,5 \alpha = 1,1$	$7,5 \alpha = 3,3$

0,125 x 3

B / Déplacement de l'équilibre

a) diminution de $P_t \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles

\Rightarrow le sens (1) est favorisé 0,5

b) diminution de la température \Rightarrow sens exothermique favorisé \Rightarrow sens (2) 0,5

c) diminution du nombre de moles de $CH_4 \Rightarrow$ sens de la formation de CH_4 favorisé \Rightarrow sens (2) 0,5