

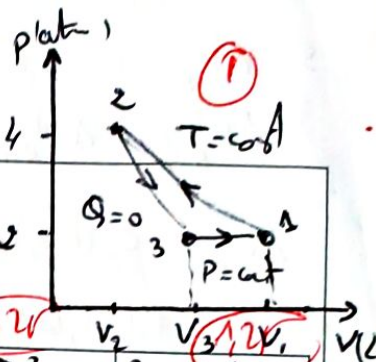
**Examen « Chimie 2 »**

**Exercice 1 : (07 pts)**

On fait subir à une mole de NO (gaz supposé parfait), les transformations successives suivantes :  
 - Compression isotherme et réversible de l'état 1 initial ( $P_1=2\text{atm}$ ,  $V_1$  et  $T_1=300\text{K}$ ) à l'état 2 ( $P_2=4\text{atm}$ ,  $V_2$  et  $T_2=300\text{K}$ ).  
 - Détente adiabatique et réversible de l'état 2 à l'état 3 ( $P_3=2\text{atm}$ ,  $V_3$  et  $T_3$ ).  
 - Chauffage isobare réversible qui le ramène à l'état initial.

- Calculer les volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  (en litre) et la température  $T_3$  (en kelvin).
- Représenter le cycle de transformation sur le diagramme de Clapeyron ( $P$ ,  $V$ ).
- Calculer pour chaque transformation les grandeurs  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ .

On donne :  $R = 0.082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ;  $\gamma = 1.66$ .



1 - Calcul de  $V_1, V_2, V_3$  et  $T_3$

isobare

$$PV = nRT \quad (0,2 \text{ mol})$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 300}{2} = 12,3 \text{ L} \quad V_1 = 12,3 \text{ L}$$

$$1 \rightarrow 2 \quad T = \text{const} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{2 \cdot 12,3}{4} = 6,15 \text{ L}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow V_3 = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} V_2 = \left(\frac{4}{2}\right)^{\frac{1}{1,66}} \cdot 6,15 = 9,32 \text{ L}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = 300 \left(\frac{6,15}{9,32}\right)^{0,66} = 288,01 \text{ K}$$

	1	2	3
P	2at	4at	2at
V	12,3 L	6,15 L	9,32 L
T	300 K	300 K	288,01 K

	1 → 2	2 → 3	3 → 1
W	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -8,314 \cdot 300 \ln \frac{6,15}{12,3} = +1728,8$	$= \Delta U = nC_V \Delta T = n \left(\frac{R}{\gamma-1}\right) (T_3 - T_2) = -907$	$= -P_1 (V_1 - V_3) = -598,6$
Q	$Q = -W = -1728,8$	0	$= nC_p (T_1 - T_3) = n \left(\frac{\gamma R}{\gamma-1}\right) (T_1 - T_3) = +505,6$
$\Delta U$	0	$= W_{2 \rightarrow 3} = -907$	$= Q + W = +907$
$\Delta H$	0	$= nC_p (T_3 - T_2) = n \left(\frac{\gamma R}{\gamma-1}\right) (T_3 - T_2) = +1505,6$	$= Q_{3 \rightarrow 1} = +1505,6$
$\Delta S$	$= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -5,76$	0	$= nC_p \ln \left(\frac{T_1}{T_3}\right) = n \left(\frac{\gamma R}{\gamma-1}\right) \ln \left(\frac{T_1}{T_3}\right) = +5,76$

**Exercice 2 : (07 pts)**

Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  à  $T_0 = 298\text{K}$ .

- Calculer :
  - l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ_{f,298}$  de la réaction.
  - l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ_r$  de la réaction à  $T_1 = 500\text{K}$ .
  - l'entropie standard  $\Delta S^\circ_r$  de la réaction à 298K.
- En déduire la constante d'équilibre à 298K.
- Dans quel sens se déplace l'équilibre :
  - a- lorsque la température augmente.
  - b- lorsque la pression diminue.

- l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ_r$  de la réaction à 298K.

Composé	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{KJ.mol}^{-1})$	/	/	-46,21
$\Delta S^\circ_f (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	191,58	130,64	192,55
$C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	29,13	28,84	35,66

On donne :  $\Delta H^\circ_{298}(\text{N}=\text{N}) = -945 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ_{298}(\text{H}-\text{H}) = -335 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

1 -  $\Delta H^\circ_{R,298} = ?$  on applique la loi de Hess

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \sum \nu_i \Delta H^\circ_{f,298}(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta H^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = 2 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{NH}_3) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{N}_2) - 3 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = -92,42 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

2 -  $\epsilon_{\text{N-H}} = ?$  à  $T = 298 \text{ K}$

$$\text{N} \equiv \text{N} + 3 \text{H}-\text{H} \xrightarrow{2\Delta H_{\text{diss}}} 2 \left[ \text{H}-\text{N} \left( \frac{\text{H}}{3} \right) \right]$$

$$2 \text{N} + 6 \text{H} \xrightarrow{3\Delta H_{\text{diss}}} 6 \epsilon_{\text{N-H}}$$

$$2 \Delta H_f(\text{NH}_3) = \Delta H_{\text{diss}}(\text{N}=\text{N}) + 3 \Delta H_{\text{diss}}(\text{H}-\text{H}) + 6 \epsilon_{\text{N-H}}$$

$$E_{(N-H)} = \frac{1}{6} (2(1-92,4) + 947 - 3(337))$$

$$E_{(N-H)} = 294,19 \text{ K}_J/\text{mol}$$

3-  $\Delta H_R^\circ = ?$   $T = 500 \text{ K}$

$$\Delta H_{R(T_2)}^\circ = \Delta H_{R(T_1)}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta(nc_p) dT$$

$$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - C_p(N_2) - 3C_p(H_2)$$

$$= 2(37,66) - 29,13 - 3(28,84)$$

$$\Delta C_p = -44,33 \text{ J/K}$$

$$\Delta H_{R,500}^\circ = -92400 - 44,33(500-298)$$

$$\Delta H_{R,500}^\circ = -101354,66 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{R,500}^\circ = -101,35 \text{ K}_J/\text{mol}$$

4-  $\Delta S^\circ = ?$   $\Delta S^\circ = \sum n_r \Delta S_{Produits} - \sum n_r \Delta S_{Reactifs}$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = 2\Delta S_{f(NH_3)} - \Delta S_{f(N_2)} - 3\Delta S_{f(H_2)}$$

$$= 2(192,59) - 191,58 - 3(130,64)$$

$$\Delta S_{R,298}^\circ = -198,32 \text{ J/K, mol}$$

5-  $\Delta G_{R,298}^\circ = ?$   $\Delta G_{R,298}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ - T \Delta S_{R,298}^\circ$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = -92400 - (298)(-198,32)$$

$$= -33300,64 \text{ J/mol} = -33,3 \text{ K}_J/\text{mol}$$

6-  $K = \exp(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}) = 1,01$

7- Lorsque  $T \uparrow \Rightarrow R^{red}$  inverse  $R^{ox}$   $\Rightarrow$  des (2)  $\Rightarrow$  nombre de n $\uparrow$   $\Rightarrow$  des (2).

**Exercice 3: (04 pts)**

Soit la réaction de décomposition de l'éthanol à 500 °C :  $CH_3CHO_{(g)} \longrightarrow CH_4_{(g)} + CO_{(g)}$

On donne les temps de demi-réaction, pour différentes conditions initiales :  
- Déterminer l'ordre de la réaction.

P <sub>0</sub> (mmHg)	450	330	230	120	60
t <sub>1/2</sub> (min)	300	420	580	1150	2350

- Ordre de la R<sup>ox</sup> ?  
D'après le tableau : On constate que t<sub>1/2</sub> dépend de P<sub>0</sub>  $\Rightarrow$  on en déduit que la R<sup>ox</sup> n'est pas de 1<sup>er</sup> ordre.  
On constate aussi que t<sub>1/2</sub> est inversement proportionnel à P<sub>0</sub> on déduit que la R<sup>ox</sup> ne peut être d'ordre 0.

Rest à vérifier, si la R<sup>ox</sup> est d'ordre 2  
On a :  $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot P_0} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot P_0}$

k (mmHg <sup>-1</sup> )	7,4 · 10 <sup>6</sup>	7,2 · 10 <sup>6</sup>	7,4 · 10 <sup>6</sup>	7,2 · 10 <sup>6</sup>	7,4 · 10 <sup>6</sup>
la R <sup>ox</sup> est d'ordre 2					

**Exercice 4: (02 pts)**

Calculer l'énergie de liaison H-I à partir de la réaction en phase gazeuse :  $C_2H_5I(g) \rightarrow HI(g) + C_2H_4(g)$   $\Delta H_{R,298K}^\circ = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
Données : énergie de liaison (KJ.mol<sup>-1</sup>) : E<sub>C-C</sub> = -345, E<sub>C=C</sub> = -615, E<sub>C-I</sub> = -230, E<sub>C-H</sub> = -415.

$$C_2H_5I \longrightarrow HI + C_2H_4$$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = \sum n_r E_{Produits} - \sum n_r E_{Reactifs}$$

$$\Delta H_{R,298}^\circ = (E_{H-I} + E_{C=C} + 4E_{C-H}) - (E_{C-C} + E_{C-I} + 5E_{C-H})$$

$$E_{H-I} = \Delta H_{R,298}^\circ + (E_{C-I} + E_{C=C} + 4E_{C-H}) - (E_{C-C} + 5E_{C-H})$$

$$E_{H-I} = 70 - 230 - 615 - 345 + 615$$

$$E_{H-I} = -305 \text{ K}_J/\text{mol}$$

Bonne chance Dr. BELHA, R