

I - THERMODYNAMIQUE (10 points)

Exercice 1/T: (2,5 points)

Une mole de gaz parfait se trouve dans un état A défini par $P_A = 1 \text{ atm}$ et $V_A = 10 \text{ litres}$. Elle subit une compression adiabatique irréversible jusqu'à l'état B tel que $P_B = 2,5 \text{ atm} = P_{\text{ext}}$.

a - Calculer V_B et T_B / T_A .

b - Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation.

On donne: $C_p = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 2/T: (3 points)

On mélange dans un récipient adiabatique et sous la pression atmosphérique, n moles d'eau liquide à la température $T_0 = 298 \text{ K}$ avec 5 moles de glace à $T_1 = 263 \text{ K}$.

Déterminer la valeur de n pour que le mélange obtenu soit liquide à la température finale $T_{\text{eq}} = 280 \text{ K}$.

Calculer dans ce cas la variation d'entropie accompagnant ce mélange d'eau liquide et de glace.

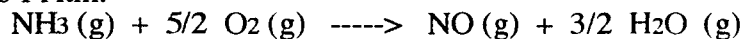
Données:

- enthalpie de fusion de la glace à $T_F = 273 \text{ K}$	ΔH_F	= 1433	cal mol ⁻¹
- capacité calorifique molaire à P constante de l'eau solide.....	$C_p(\text{H}_2\text{O}, s)$	= 9	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
- capacité calorifique molaire à P constante de l'eau liquide.....	$C_p(\text{H}_2\text{O}, l)$	= 18	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

Exercice 3/T: (4,5 points)

1- Calculer l'enthalpie de formation de l'eau vapeur à la température $T_0 = 298 \text{ K}$.

2- Déterminer la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de combustion de l'ammoniac gazeux à $T_0 = 298 \text{ K}$ sous 1 atm.



3- En déduire la variation de l'énergie interne associée à cette réaction à $T_0 = 298 \text{ K}$.

4- Calculer l'énergie ($E_{\text{N-H}}$) de rupture de la liaison N-H dans NH_3 connaissant les enthalpies de dissociation de N_2 (gaz) et de H_2 (gaz).

Données:

enthalpie de formation de H_2O , liq. à T_0	$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, l)$	= - 68,38	kcal mol ⁻¹
enthalpie de formation de NH_3 , gaz à T_0	$\Delta H_f(\text{NH}_3, g)$	= - 11,05	kcal mol ⁻¹
enthalpie de formation de NO , gaz à T_0	$\Delta H_f(\text{NO}, g)$	= 21,52	kcal mol ⁻¹
enthalpie de vaporisation de H_2O à $T_v = 373 \text{ K}$	ΔH_v	= 10,53	kcal mol ⁻¹
enthalpie de dissociation de H_2 , gaz à T_0	$\Delta H_d(\text{H}_2, g)$	= 103,2	kcal mol ⁻¹
enthalpie de dissociation de N_2 , gaz à T_0	$\Delta H_d(\text{N}_2, g)$	= 225	kcal mol ⁻¹
capacité calorifique molaire à P cte de H_2O liq.	$C_p(\text{H}_2\text{O}, l)$	= 18	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
capacité calorifique molaire à P cte de H_2O vap.	$C_p(\text{H}_2\text{O}, g)$	= 8	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
constante des gaz parfaits.....	R	= 2	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

II - ATOMISTIQUE (10 points) (Le Tableau périodique n'est pas autorisé)

Exercice 1/A: (1,5 points)

L'électron de l'atome d'hydrogène dans l'état d'énergie $E_n = -0,85 \text{ eV}$ effectue une transition vers le niveau d'énergie $E_{n'} = -3,4 \text{ eV}$.

- a- Calculer l'énergie et la longueur d'onde du photon émis.
- b- A quelle transition ($n \rightarrow n'$) correspond cette émission ?
- c- Donner la relation entre les longueurs d'onde λ_Z et λ_H des radiations émises respectivement par un hydrogénoïde et par l'atome d'hydrogène au cours de la même transition.

On rappelle que l'énergie d'un niveau n donné est: $E_n = E_{1H} Z^2 / n^2$ où E_{1H} est le niveau d'énergie de H à l'état fondamental. $E_{1H} = -13,6 \text{ eV}$.

Exercice 2/A: (2 points)

Une particule de masse m se déplace dans un potentiel défini par:

$$V(x) = 0 \text{ pour } 0 \leq x \leq a$$

$$V(x) = +\infty \text{ pour } x < 0 \text{ et } x > a$$

- a- Ecrire l'équation de Schrödinger correspondante.
- b- Etant données la fonction d'onde $\Psi_n(x)$ solution de cette équation et l'énergie E_n associée à un niveau n , en déduire les expressions de la fonction d'onde et de l'énergie pour l'état fondamental ($\Psi_1(x)$ et E_1) et pour le premier état excité ($\Psi_2(x)$ et E_2).

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

Exercice 3/A: (2,5 points)

En considérant la fonction d'onde d'un hydrogénoïde: $\Psi_{1s} = N e^{-Zr/a_0}$

- a- Calculer le coefficient de normalisation N . On donne: $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$
- b- Donner l'expression de la densité de probabilité de présence radiale et en déduire la région où cette probabilité de présence de l'électron est maximale.
- c- La probabilité de présence de trouver l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, dans une sphère de rayon R est donnée par:

$$P_r = 1 - \left[\frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right] e^{-2R/a_0}$$

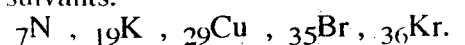
Calculer cette probabilité pour les deux cas suivants:

lorsque $R \rightarrow 0$ et lorsque $R \rightarrow +\infty$. Les résultats sont-ils prévisibles?

d- Calculer cette probabilité lorsque $R = a_0$ (rayon de la première orbite de Bohr)

Exercice 4/A: (4 points)

- a- Par quoi est caractérisé l'état d'un électron dans un atome?
- b- Combien existe-t-il d'orbitales dans les sous couches s, p, d et f?
- c- Représenter les structures électroniques des atomes suivants:



d- Donner leur position dans le tableau périodique: période, groupe et sous groupe.

①

1995/1996

Corrigé de la 2^{ème} é MD
SÉCL00 (S.E)

Partie Thermodynamique

a) exercice 1 (21 points) transformation adiabatique

irréversible $\delta Q_{ir} = 0$

$$dU = \delta W = -P_{ex} dV$$

$$nC_V dT = -P_{ex} dV \longrightarrow$$

$$nC_V (T_B - T_A) = -P_{ex} (V_B - V_A)$$

$$\frac{C_V}{R} (P_B V_B - P_A V_A) = -P_B (V_B - V_A)$$

$$\frac{1}{(\gamma-1)} (P_B V_B - P_A V_A) = -P_B V_B + P_B V_A \Rightarrow$$

$$P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR}$$

$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR}$$

$$C_P - C_V = R \Rightarrow$$

$$C_V = C_P - R = 12,7 \text{ J/K mol}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,65$$

0,5 $V_B = \frac{V_A}{\gamma} \left(\frac{P_A}{P_B} + (\gamma-1) \right) = 6,363 \text{ l}$

0,5 $\frac{T_B}{T_A} = \frac{P_B V_B}{P_A V_A} \approx 1,60$

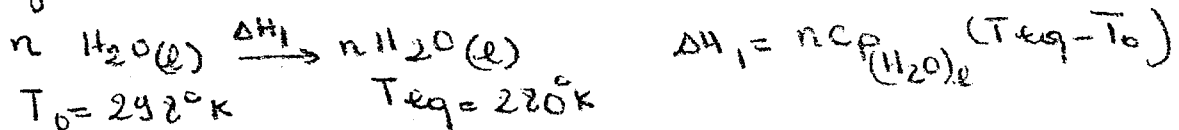
b) $ds = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS_V + dS_T = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$

① $\Delta S = \int_{T_A}^{T_B} nC_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$

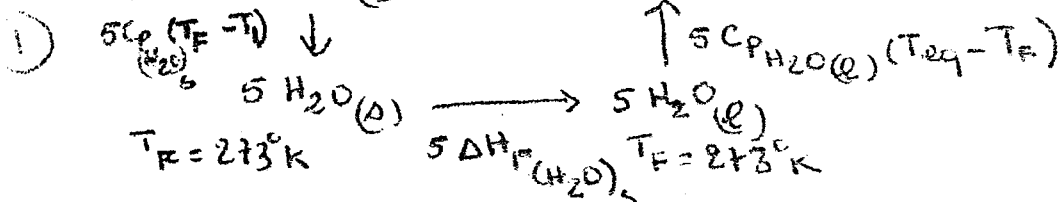
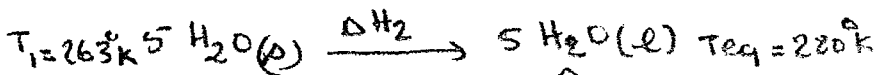
$\Delta S = 2,223 \text{ J/K}$

Exercice 2) solution (3 points)

- système adiabatique à $p = \text{cste}$, $\sum \Delta H_i = 0$



$$T_0 = 298^\circ \text{K} \quad T_{eq} = 280^\circ \text{K}$$



(2)

$$\Delta H_2 = 5 C_{p, (H_2O)_A} (T_F - T_1) + 5 \cdot \Delta H_F (H_2O)_s + 5 C_{p, (H_2O)_L} (T_{eq} - T_F)$$

$$= 5.9 (273.263) + 5.1433 + 5.18 (280 - 273) = 8245 \text{ cal}$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H_2 = -\Delta H_1 \Rightarrow 8245 = -n \cdot 18 (280 - 298) \Rightarrow$$

$$\boxed{n = \frac{8245}{324} = 25.44 \text{ moles}}$$

$$- \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

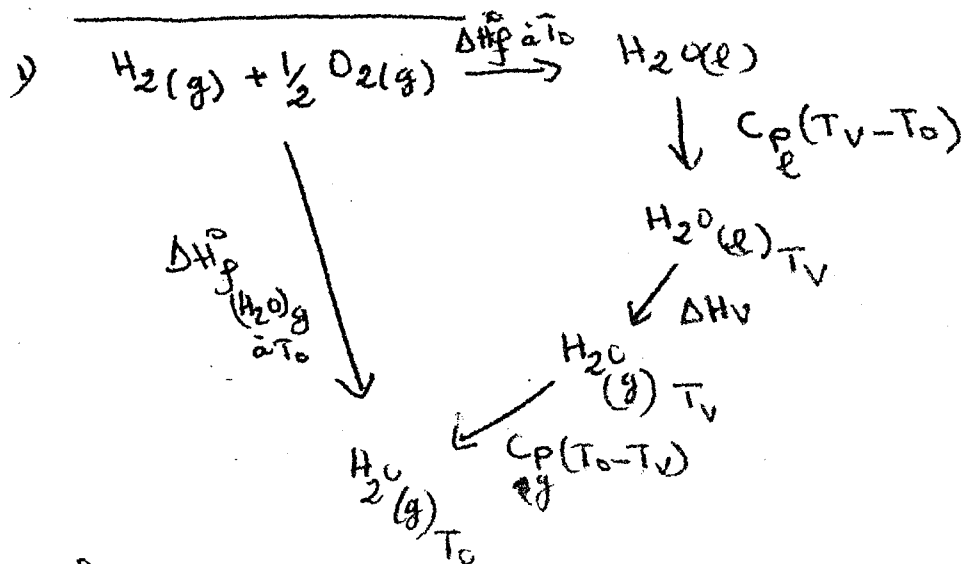
$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T_{eq}}{T_c} = 25.44 \cdot 18 \ln \frac{280}{298} = -28.530 \text{ cal K}^{-1}$$

$$\textcircled{1} \Delta S_2 = 5 C_{p,A} \ln \frac{T_F}{T_1} + 5 \frac{\Delta H_F}{T_F} + 5 C_{p,L} \ln \frac{T_{eq}}{T_F} =$$

$$5.9 \ln \frac{273}{263} + \frac{5.1433}{273} + 5.18 \ln \frac{280}{273} = 30.203 \text{ cal K}^{-1}$$

$$\textcircled{1} \boxed{\Delta S = 1.67 \text{ cal K}^{-1}}$$

exercice (3) solution (4.5)



$$\textcircled{0,1} \Delta H_f^\circ(H_2O)_g = \Delta H_f^\circ(H_2O)_l + C_{p,l}(T_V - T_0) + \Delta H_v + C_{p,g}(T_0 - T_V)$$

$$= -68.38 + 18(373 - 298) \cdot 10^{-3} + 10.53 + 8(298 - 373) \cdot 10^{-3} = -57.16 \text{ kcal}$$

$$\textcircled{2} \Delta H_R = \Delta H_f^\circ NO(g) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ H_2O(g) - \Delta H_f^\circ NH_3(g) - \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ O_2(g)$$

$$\textcircled{0,1} \boxed{\Delta H_R = -53.08 \text{ kcal}}$$

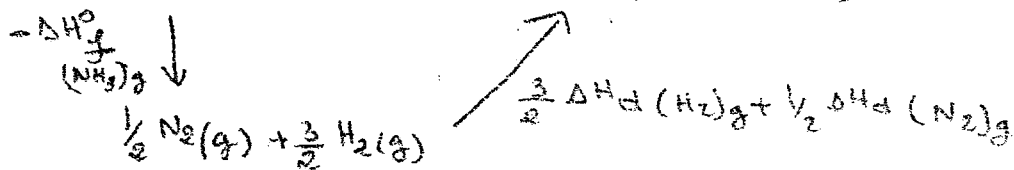
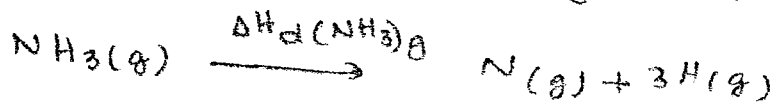
$$\textcircled{3} Q_P \neq Q_V + RT \sum \nu_i(g) \rightarrow \Delta H_R = \Delta U_R + RT \sum \nu_i(g) \rightarrow$$

$$\textcircled{0,1} \Delta U_R = \Delta H_R - RT \sum \nu_i(g) = -53.08 - 298 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{3}{2} - 1 - \frac{5}{2}\right)$$

$$\textcircled{0,1} \underline{\underline{-52.484 \text{ kcal}}}$$

(3)

suite de l'ex 3 thermodynamique (solution)



(0,5)

$$-\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)g + \frac{3}{2}\Delta H_d(\text{H}_2)g + \frac{1}{2}\Delta H_d(\text{N}_2)g = \Delta H_d(\text{NH}_3)g \Rightarrow$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)g = 278,35 \text{ kcal}$$

$$\rightarrow \Delta H_d(\text{NH}_3)g = 3E_{\text{N-H}} \Rightarrow$$

$$E_{\text{N-H}} = \frac{\Delta H_d(\text{NH}_3)g}{3} = \frac{278,35}{3} = 92,783 \text{ kcal}$$

(0,5)

AtomistiqueEx 1 (solution) (2pts)

Energie du photon émis (hν)

$$a) E_n - h\nu = E_{n'} \Rightarrow \Delta E = h\nu = E_n - E_{n'} = -0,85 - (-3,4) = 2,55 \text{ eV}$$

(0,25)

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2,55 \cdot 1,6 \cdot 10^{19}} = 4,867 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 4867,6 \text{ Å}$$

(0,25)

$$b) E_n = -\frac{13,6}{n^2} \Rightarrow n^2 = \frac{-13,6}{-0,85} = 16 \Rightarrow n = 4$$

$$E_{n'} = -\frac{13,6}{n'^2} \Rightarrow n'^2 = \frac{-13,6}{-3,4} = 4 \Rightarrow n' = 2$$

(0,5)

La transition correspond à l'émission suivante

(0,25)

4 → 2

c) Pour l'atome d'hydrogène

$$\Delta E = E_{1H} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_H} \Rightarrow \lambda_H = \frac{hc}{\Delta E}$$

pour la même transition pour un atome hydrogéné de

$$\Delta E' = E_{1H} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_Z} \Rightarrow \lambda_Z = \frac{hc}{\Delta E'}$$

$$\frac{\lambda_Z}{\lambda_H} = \frac{1}{Z^2} \Rightarrow \lambda_Z = \frac{\lambda_H}{Z^2}$$

Exercice 2 (solution) (1,5pts)

$$a) \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \rightarrow \hat{H} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

ou ∇

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} = E_n \psi_n(x)$$

(6)

suite cas 2 (solution)

b) $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$
 $E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$

(0,25)

$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$
 $E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2} = \frac{h^2}{2ma^2}$

(0,25)

Ex 3 (solution) (2,5 points)

$\psi_{10} = N e^{-r/a_0}$

a) $\int \psi_{10}^* \psi_{10} d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} N^2 e^{-2r/a_0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi =$

$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = 1$

$\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = \frac{2!}{(2/a_0)^3} = \frac{2a_0^3}{8} \rightarrow$

(0,15)

$4\pi N^2 \frac{a_0^3}{8} = 1 \Rightarrow N = \left(\frac{8}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}$

b) $dP = \psi_{10}^* \psi_{10} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

$D(r) = \frac{dP}{dr} = N^2 e^{-2r/a_0} r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi N^2 e^{-2r/a_0} r^2$

(0,15)

$D'(r) = 0 \rightarrow (4\pi N^2 (2r e^{-2r/a_0} - \frac{2r^2}{a_0} e^{-2r/a_0})) = 0 \Rightarrow$

$4\pi N^2 e^{-2r/a_0} \cdot 2r (1 - \frac{r}{a_0}) = 0 \Rightarrow$

$r \rightarrow +\infty \quad D'(r) = 0 \rightarrow D(r) = 0$

$r = 0 \quad D'(r) = 0 \quad D(r) = 0$

$r = \frac{a_0}{2} \quad D'(r) = 0 \quad D(r) \neq 0$ La densité est maximale pour $r = \frac{a_0}{2}$

(0,15)

c) $R \rightarrow 0$

$P = 0$

(0,25)

$R \rightarrow \infty$

$P = 1$

(0,25)

Les résultats sont prévisibles car dans le premier cas

(0,15)

l'électron ne peut pas se trouver sur le noyau ($P=0$) et dans le deuxième cas la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace est maximale ($P=1$)

d)

$R = a_0 \rightarrow P = 32,33\%$

(0,25)

Ex 4 (solution)

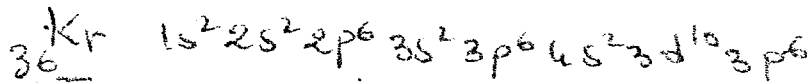
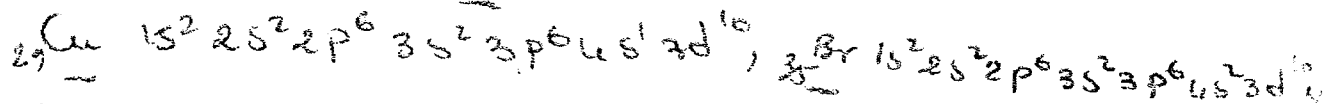
(0,15)

a) l'électron dans un atome est caractérisé par les quatre nombres quantiques n, l, m et m_s

b) pour les sous-couche

s	10 A	(0,25)
p	30 A	(0,25)
d	50 A	(0,25)
f	70 A	(0,25)

suite de l'ex 4 (Atomistique)



5x (0,25)

- d) N 2^{ème} période groupe V s. groupe A
 K 4^{ème} période groupe I s. groupe A
 Cu 4^{ème} période groupe I s. groupe B
 Br 4^{ème} période groupe VII s. groupe A
 Kr 4^{ème} période groupe VIII s. groupe A

5x (0,25)

EX3

normalement



mais puisque il y a une erreur qui a glissé dans le sujet on corrige, on tenant compte de cette erreur c'est $(\frac{5}{2})$.

mais on lui dit tout même $\frac{5}{4}$ on corrige la réponse correcte