

### Examen de rattrapage chimie II

#### Exercice 1 : (9pts)

On considère une mole de gaz carbonique (gaz supposé parfait) à la température  $T_A = 423\text{K}$  dans un volume  $V_A = 1$  litre, et sous une pression  $P_A = 3,52 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ . Ce gaz subit une détente adiabatique réversible jusqu'à un état B (A-B) où son volume vaut  $V_B = 10V_A$ , et sa température est  $T_B = 196\text{K}$ . Le gaz subit ensuite une compression isotherme réversible qui l'amène à la pression initiale  $P_A$  (B-C). Le gaz est ensuite réchauffé jusqu'à la température  $T_A$  à pression constante (C-A).

- 1- Calculer  $P_B$  et  $V_C$ .
- 2- Tracer le cycle suivi par le gaz dans un diagramme de Clapeyron (p, V).
- 3- Calculer  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , Q, W et  $\Delta S$  au cours des trois transformations AB, BC et CA.
- 4- Calculer le travail et la quantité de chaleur au cours du cycle.
- 5- Calculer  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  au cours du cycle.
- 6- Calculer le rendement de cette machine.

**Donnée :**  $R = 8,31 \text{ J/mole.K}$ .  $\gamma = 1,33$ .

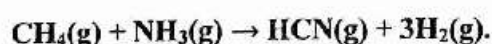
#### Exercice 2 : (4pts)

Un calorimètre de capacité calorifique  $C = 150\text{J.K}^{-1}$  contient une masse  $m_1 = 200\text{g}$  d'eau à la température initiale  $T_1 = 70^\circ\text{C}$ . On y place un glaçon de masse  $m_2 = 80\text{g}$  sortant du congélateur à la température  $-23^\circ\text{C}$ . Déterminer la température d'équilibre du système. On suppose que le glaçon fond totalement et la température d'équilibre supérieure à la température de fusion.

**Données :**  $c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))} = 4,2\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $c_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{s}))} = 2,1\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $L_{\text{fus}} = 3,34 \cdot 10^2 \text{J.g}^{-1}$ ,  $T_{\text{fus}}(\text{glace}) = 0^\circ\text{C}$ .

#### Exercice 3 : (7pts)

- I- On considère la réaction suivante à  $298\text{K}$  et  $P = 1\text{atm}$  :



- 1- Calculer l'enthalpie de la réaction à  $298\text{K}$ . Donner la nature de cette réaction.
- 2- Calculer la chaleur de cette réaction à volume constant.
- 3- On élève la température à  $T = 393\text{K}$ . Calculer l'enthalpie de la réaction à cette température.
- 4- Calculer l'énergie de la liaison H-H.

**Données :**  $\Delta H_{(\text{C-H})}^0 = -410,9\text{KJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{Sub}(\text{C})}^0 = +718,4\text{KJ/mol}$ .

Composé	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{HCN}$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^0(\text{KJ.mol}^{-1})$	-46,2	-74,9	130	-
$C_p(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	34,30	35,57	77,84	28,80

- II- Connaissant les chaleurs de combustion exothermiques de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  gazeux:  $1539,65\text{KJ/mol}$ , et sachant que les chaleurs de formation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  valent respectivement :  $-392,5\text{KJ/mol}$  et  $-285,8\text{KJ/mol}$ .

- 1- Écrire la réaction de combustion de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .
- 2- Déduire l'enthalpie standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .
- 3- Connaissant l'enthalpie standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4$  gazeux:  $30,8\text{KJ/mol}$ , calculer la chaleur mise en jeu dans la réaction :  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .



Exo 1 <sup>9pb</sup>  $n = 1 \text{ mole}$

1) A) adiabatique → B) isotherme → C) isobare → A)

$T_A = 423 \text{ K}$

$V_A = 1 \text{ l}$

$P_A = 3,52 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_B = 196 \text{ K}$

$V_B = 10 V_A = 10 \text{ l}$

$P_B = ?$

$T_C = T_B = 196 \text{ K}$

$V_C = ?$

$P_C = P_A = 3,52 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_A =$

$V_A =$

$P_A$

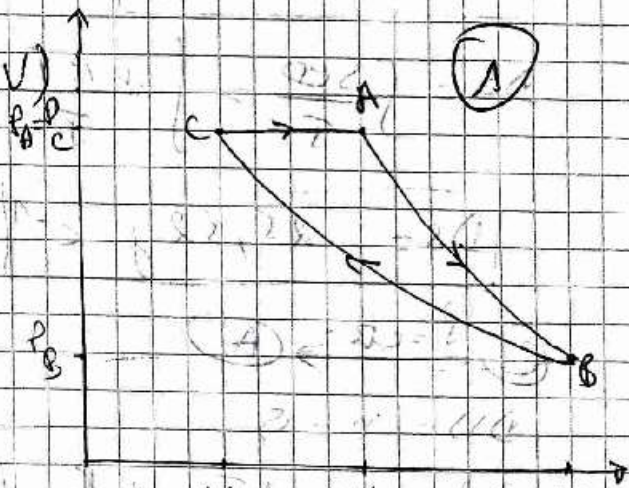
1)  $V_B = ?$

$P_B V_B = n R T_B \Rightarrow P_B = \frac{n R T_B}{V_B} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 196}{10 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow P_B = 1,62 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$V_C = \frac{n R T_C}{P_C} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 196}{3,52 \cdot 10^5} \Rightarrow V_C = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 0,46 \text{ l}$

ou bien  $P_B V_B = P_C V_C$

2) Diagramme de Clapeyron (P, V)



3) Calcul de DU, DH, Q et DS pour chaque transformation

A)  $Q = 0$  → B)

$Q = 0$

$DU = n C_V \Delta T = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$

$W = 1 \cdot \frac{R}{\gamma - 1} (196 - 423) \Rightarrow W = -5715,86 \text{ J} = DU$

ou bien  $W = \frac{1,62 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} - 3,52 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1,33 - 1} = -5757 \text{ J}$



$$\textcircled{2} \Delta H = n c_p \Delta T = n \frac{5R}{2} \Delta T = \delta Q = -7657,57 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ J/K} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\textcircled{B} \xrightarrow{T=\text{const.}} \textcircled{C}$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{et} \quad \Delta H = 0, \quad \textcircled{0,25}$$

$$\Delta U = w + Q = 0 \Rightarrow Q = -w$$

$$w = - \int p \, dV = - n R T \ln \frac{V_C}{V_B} = 1 \cdot 8,31 \cdot 196 \ln \frac{0,46}{10} \quad \textcircled{0,25}$$

$$w = 5015,13 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$Q = -5015,13 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{n R T}{T} \ln \frac{V_C}{V_B} = n R \ln \frac{V_C}{V_B} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\Delta S = -25,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\textcircled{C} \xrightarrow{p=\text{const.}} \textcircled{A}$$

$$\Delta U = w + Q$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T = n \frac{5R}{2} (T_A - T_C) \Rightarrow \Delta U = 5716,27 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$Q = Q_p = n c_p \Delta T = n \frac{7R}{2} (T_A - T_C) \quad \textcircled{0,25}$$

$$Q = 7602,64 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$w = - \int p \, dV = - p \Delta V = - p (V_A - V_C) \quad \textcircled{0,25}$$

$$= -3,52 \cdot 10^5 (10^{-3} - 0,46163)$$

$$w = -1900,8 \text{ J} \quad \textcircled{0,25}$$

$$\text{au lieu } \Delta w = \Delta U - Q$$



$$DS = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{m c_p dT}{T} = m c_p \int \frac{dT}{T} = m c_p \ln \frac{T_A}{T_c} \quad (3)$$

$$\boxed{DS = 25,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (0,25)$$

4)  $Q_{\text{cycle}} = ?$

$$Q_{\text{cycle}} = 0 + (-5715,13) + 7602,64$$

$$\boxed{Q_{\text{cycle}} = 2587,5 \text{ Jol}} \quad (0,25)$$

$$W_{\text{cycle}} = -5715,86 + 5015,13 - 1900,8$$

$$\boxed{W_{\text{cycle}} = -2601,53 \text{ Jol}} \quad (0,25)$$

5) calcul de  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  et  $DS$  du cycle.

$$\bullet \Delta U_{\text{cycle}} = -5715,86 + 0 + 5716,27 = 0 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\bullet \Delta H_{\text{cycle}} = -7602,09 + 0 + 7602,64 = 0 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\bullet DS_{\text{cycle}} = 0 - 25,52 + 25,7 = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

6) calcul du rendement.

$$\eta = - \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçu}}} = \frac{2601,53}{7602,64} = 34,2\% \quad (0,25)$$

(0,25)

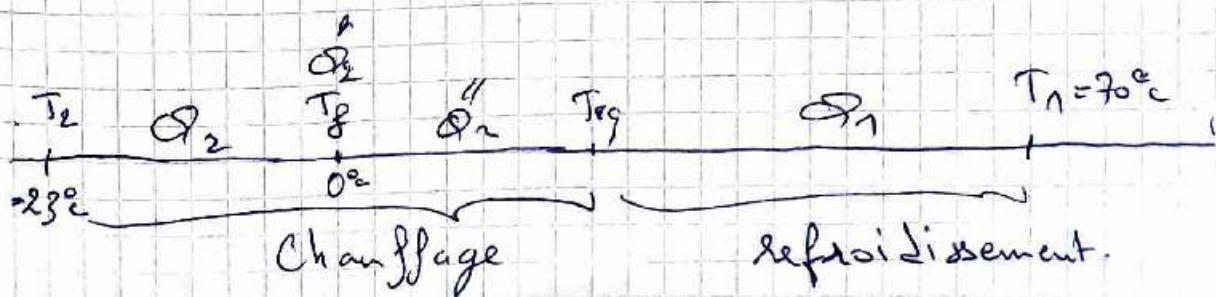
**Exercice 4**

$$C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$m_1 = 20 \text{ g d'eau} \quad T_1 = 70^\circ \text{C}$$

$$m_2 = 80 \text{ g}$$

$$T_2 = 23^\circ \text{C}$$





$$\sum \dot{Q}_i = 0 \quad (0,5) \quad \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0.$$

Système ① eau + calorimètre.

$T_1 > T_2 \Rightarrow$  système ① reçoit de la chaleur.

$$Q_{reçue} = Q_{eau} + Q_{cal} \quad (0,5)$$

$$= m_1 c_{eau} \Delta T_1 + C \cdot \Delta T_1 \quad (0,5)$$

$$= (m_1 c_{eau} + C) (T_f - T_1)$$

$$Q_{cédée} = Q_2 + Q_2' + Q_2'' \quad (0,5)$$

$$= m_2 c_g \Delta T_2 + m_2 L_f + m_2 c_{eau} \Delta T_2 \quad (0,1)$$

$$Q_{reçue} + Q_{cédée} = (m_1 c_{eau} + C) (T_f - T_1) + m_2 c_g (T_f - T_2) + m_2 L_f + m_2 c_{eau} (T_f - T_f) = 0 \quad (0,1)$$

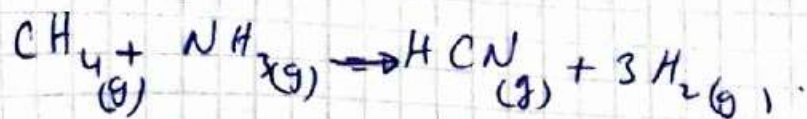
$$T_f = \frac{m_2 T_f (c_g + c_{eau}) + m_2 c_g T_2 - m_2 L_f + (m_1 c_{eau} + C) T_1}{(m_1 c_{eau} + C) + (m_2 c_{eau})} \quad (0,5)$$

$$T_f = \frac{(80 \times 4,2) (-23) - 80 \times 3,34 \times 10^2 + [(200 \times 4,2) + 150] \times 70}{[(200 \times 4,2) + 150] + 80 \cdot 4,2}$$

$$T_f = 29,19^\circ \text{C} \quad (0,5)$$



Ex 03 (7pb)



1) Calcul de l'enthalpie de la réaction.

$$\Delta H_{R,298} = \sum \Delta H_f(\text{produit}) - \sum \Delta H_f(\text{réactif}) \quad (0,7)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298} &= \Delta H_{f\text{HCN}} + 3\Delta H_{f\text{H}_2} - \Delta H_{f\text{CH}_4} - \Delta H_{f\text{NH}_3} \\ &= 130 - (-46,2) - (-74,9) \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta H_{R,298} = 251,1 \text{ kJ}} \quad (0,8)$$

 $\Delta H > 0 \Rightarrow$  la réaction est endothermique. (0,1)2) Calcul de  $Q_p$ :

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT \quad (0,8)$$

$$\begin{aligned} \Delta n &= \sum n_{\text{produit}} - \sum n_{\text{réactif}} \\ &= 3 + 1 - (1 + 1) = 2 \quad (0,25) \end{aligned}$$

$$Q_v = \Delta H - \Delta n RT = 251,1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298$$

$$\boxed{Q_v = 246,147 \text{ kJ}} \quad (0,5)$$

3) Calcul de  $\Delta H$  de la réaction à  $T_c = 393 \text{ K}$ .

$$\Delta H_{R,393} = \Delta H_{R,298} + \int_{298}^{393} \Delta C_p dT \quad (0,8)$$

$$\Delta H_{R,393} = \Delta H_{R,298} + \Delta C_p \Delta T$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \sum n C_p(\text{produit}) - \sum n C_p(\text{réactif}) \\ &= (1 C_{p\text{HCN}} + 3 C_{p\text{H}_2}) - (C_{p\text{CH}_4} + C_{p\text{NH}_3}) \quad (0,6) \end{aligned}$$



$$\Delta C_p = 94,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

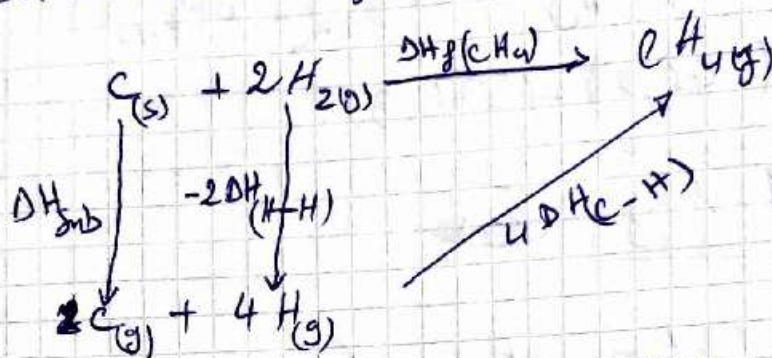
0,25

$$\Delta H_{f,393} = 251,1 \text{ kJ} + 94,37 (393 - 298)$$

$$\Delta H_{f,393} = 260,065 \text{ kJ}$$

0,25

4) Calcul de l'énergie de la liaison H-H.



0,25

Loi de Hess pour cycle  $\sum \Delta H_i = 0$ .

0,25

$$\Delta H_{\text{sub}} + 2\Delta H_{\text{H-H}} + 4\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{f, \text{CH}_4} = 0$$

$$\Delta H_{\text{H-H}} = \frac{4\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{f, \text{CH}_4} + \Delta H_{\text{sub}}}{2}$$

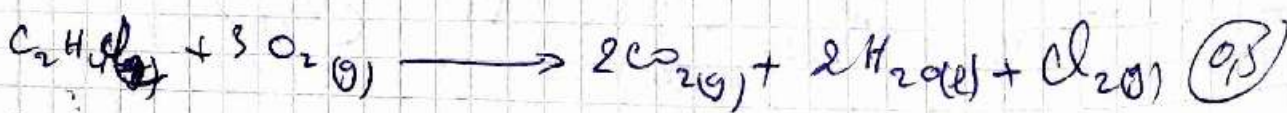
0,20

$$\Delta H_{\text{H-H}} = \frac{4 \cdot (-410,9) + 718,4 - (-74,9)}{2}$$

$$\Delta H_{\text{H-H}} = -425,15 \text{ kJ/mol}$$

0,20

II) La réaction de combustion:



1) Calcul de  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ .

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f(\text{Réactifs})$$



$$\textcircled{7} \Delta H_R = \cancel{\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)} + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_f^\circ\text{CO}_2 - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) - 3\cancel{\Delta H_f^\circ\text{O}_2}$$

$$\boxed{\Delta H_f^\circ\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = 183,05 \text{ KJ/mol.}} \quad \textcircled{0,25}$$

8) calcul de  $\Delta H$  de cette réaction.



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$= \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)$$

$$\boxed{\Delta H_R = -152,25 \text{ KJ}} \quad \textcircled{0,25}$$