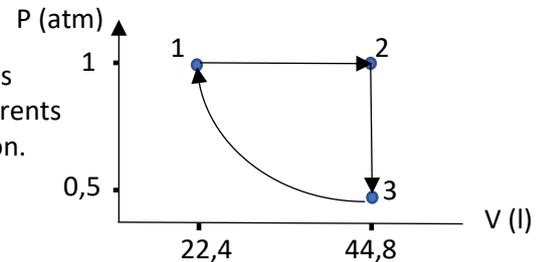


## EXAMEN DE CHIMIE 2

### Exercice 1 : (7 pts)

Une mole de gaz diatomique, supposé parfait, subie une série de transformations réversibles représentées sur le digramme de Clapeyron (P,V) suivant :

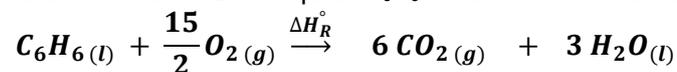


- 1- En se basant sur les données et le diagramme (P,V), donner sous forme de tableau les variables d'état correspondantes aux différents états du gaz parfait ainsi que la nature de chaque transformation.
- 2- Sachant que  $Q_{1-2} = 7948,67$  Joules, calculer pour chaque transformation  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  (en joule) et  $\Delta S$  en (Joule/K).
- 3- Calculer le rendement du cycle.

**Données :**  $R = 8,314$  J/mol.K;  $R = 0,082$  l.atm/mol.K;  $\gamma = 1,4$ ;  $T_1 = T_3 = 273,15$  K;  $T_2 = 546,3$  K.

### Exercice 2 : (8 pts)

A) La combustion complète d'une mole de benzène liquide  $C_6H_6$  se fait selon la réaction suivante :

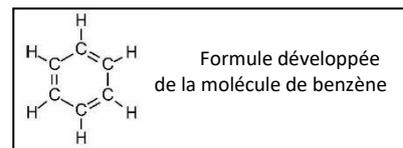


- 1- Sachant que  $\Delta H_{R,298K}^\circ = -3268$  KJ/mol; Calculer la chaleur de la réaction à volume constant à 298 K.
- 2- Déduire l'enthalpie molaire standard de formation du benzène liquide  $C_6H_6$  à 298 K.
- 3- Déterminer l'énergie de la liaison C-H à partir de l'enthalpie de formation du benzène  $C_6H_6(g)$ .

**Données (kJ.mol<sup>-1</sup>) :**  $\Delta H_f^\circ(H_2O, l) = -285,83$ ;  $\Delta H_f^\circ(CO_2, g) = -393,51$ ;

$\Delta H_f^\circ(C_6H_6, g) = 82,9$ ;  $E_{H-H} = -436$ ;  $E_{C=C} = -620$ ;  $E_{C-C} = -348$ ;

Enthalpie de sublimation du carbone :  $\Delta H_{sub}^\circ = 718,4$



B) La décomposition en phase gaz du chloro-1 propane se fait conformément à la réaction suivante:



1. Calculer, à 298 K, les variations d'enthalpie et d'entropie standards de la réaction.
2. Calculer  $\Delta G_R^\circ$  à 298K. la réaction est-elle possible ou impossible à cette température ?
3. Calculer la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^\circ$  à 500 K.

**Données :**

	$\Delta H_f^\circ$ (KJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol)	$C_p$ (J/mol.K)
$C_3H_7Cl(g)$	-129,83	318,4	86,36
$C_3H_6(g)$	20,38	267,0	64,20
$HCl(g)$	-92,32	186,73	29,3

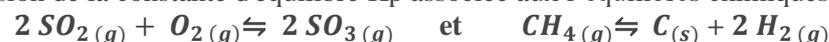
### Exercice 3 : (2 pts)

Dans un calorimètre de capacité calorifique négligeable, contenant 200g d'eau à 18°C, on plonge 100 g de cuivre pris dans une étuve à 80°C. On donne les chaleurs massiques:  $C_{eau} = 4180$  J. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.  $C_{cuivre} = 376$  J. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.

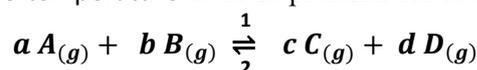
- Donner l'expression de  $Q_{reçue}$  et  $Q_{cédée}$ .
- Calculer la température d'équilibre.

### Questions de cours : (3 pts)

1- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$  associée aux l'équilibres chimiques suivants :



2- Quel est l'effet de l'élévation de température et de la pression sur le sens de l'évolution de l'équilibre chimique suivant :



**Corrigé de l'examen de chimie 2**  
**(2022/2023)**

**Exercice 1 : 7 pts**

**1. Les variables d'état correspondantes aux différents états du gaz parfait**

Etat	P(atm)	V (l)	T (K)	
1	1	22,4	273,15	(0.25)
2	1	44,8	546,30	(0.25)
3	0,5	44,8	273,17	(0.25)

**Type de transformation**

1→2 : Isobare (P= Constante) (0.25)

2→3 : Isochore (V= Constante) (0.25)

3→4 : Isotherme (T= Constante) (0.25)

**2. Calcul de Q, W, ΔU (en Joule) et ΔS en (Joule/K) pour chaque transformation :**

**Transformation 1→2 : Isobare (P= Constante)**

$$W_{1,2} = -P(V_2 - V_1) \quad (0.25)$$

$$= -(1,013 \cdot 10^5) \cdot (44,8 - 22,4) \cdot 10^{-3} = -2269,12 \text{ Joules.} \quad (0.25)$$

Ou :  $W_{1,2} = \Delta U_{1,2} - Q_{1,2}$

$$Q_{1,2} = n C_p (T_2 - T_1) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (0.25)$$

$$C_v = R/\gamma - 1 \Rightarrow C_v = 20,78 \text{ J/mol.K}$$

$$\gamma = C_p / C_v \text{ et } C_p = C_v \cdot \gamma \Rightarrow C_p = 29,1 \text{ J/mol.K}$$

Donc :

$$Q_{1,2} = 7948,39 \text{ Joules.} \quad (0.25)$$

$$\Delta U_{1,2} = n C_v (T_2 - T_1) = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (0.25)$$

$$= 20,78 (546,30 - 273,15) \rightarrow \Delta U_{1,2} = 5677,14 \text{ Joule.} \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{1,2} = n C_p \ln(T_2/T_1) \quad (0.25)$$

$$= 29,1 * \ln(546,30/273,15) \rightarrow \Delta S_{1,2} = 20,17 \text{ J/K} \quad (0.25)$$

**Transformation 2→3 : Isochore (V= Constante)**

$$W_{2,3} = -P(V_2 - V_1) \text{ avec } (V_2 = V_1) \rightarrow W_{2,3} = 0 \text{ Joules.} \quad (0.25)$$

$$Q_{2,3} = Q_v = n C_v (T_3 - T_2) \quad (0.25)$$

$$Q_{2,3} = 20,78 * (273,15 - 546,30) \rightarrow Q_{2,3} = -5677,15 \text{ Joule.} \quad (0.25)$$

$$\Delta U_{2,3} = Q_{2,3} = Q_v \rightarrow \Delta U_{2,3} = -5677,15 \text{ Joule.} \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{2,3} = n C_v \ln(T_3/T_2) \quad (0.25)$$

$$= 20,78 * \ln(273,15/546,30) \rightarrow \Delta S_{2,3} = -14,40 \text{ J/K} \quad (0.25)$$

**Transformation 3→1 : Isotherme (T= Constante)**

$$\Delta U_{3,1} = 0 \text{ à } T = \text{constante} \quad (0.25)$$

$$W_{3,1} = -n R T \ln(V_1/V_3) \quad (0.25)$$

$$= -8,31 * 273,15 * \ln(22,4/44,8) \rightarrow W_{3,1} = 1574,12 \text{ Joules.}$$

**(0.25)**

$$Q_{3,1} = -W_{3,1} \rightarrow Q_{3,1} = -1574,12 \text{ Joules.} \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{3,1} = n R \ln(V_1/V_3) \quad (0.25)$$

$$= 8,314 * \ln(22,4/44,8) \rightarrow \Delta S_{3,1} = -5,76 \text{ J/K} \quad (0.25)$$

**3. Rendement du cycle (R<sub>Cycle</sub>)**

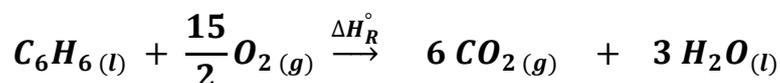
$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{|W_{\text{Cycle}}|}{Q_{\text{reçue}}} \quad (0.25)$$

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{697,12}{7948,39} * 100$$

$$\eta_{\text{Cycle}} = 8,77 \% \quad (0.25)$$

**Exercice 2 : 8 pts**

**C) La combustion complète d'une mole de benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>l</sub> se fait selon la réaction suivante :**



4- Calcul de  $\Delta U_{R,298 k}^\circ$  sachant que  $\Delta H_{R,298 k}^\circ = -3268 \text{ KJ/mol}$  :

$$\Delta H_{R,298 k}^\circ = \Delta U_{R,298 k}^\circ + RT \Delta n_g \quad (0.25)$$

$$\Delta n_g = 6 - \frac{15}{2} = \frac{-3}{2} = -1,5 \text{ moles} \quad (0.25)$$

$$\Delta U_{R,298 k}^\circ = \Delta H_{R,298 k}^\circ - RT \Delta n_g = -3268 - (-1.5) * 8.314 * 298 * 10^{-3} = -3264.3 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta U_{R,298 k}^\circ = -3264.3 \text{ KJ/mol} \quad (0.25)$$

5- Calcul de l'enthalpie molaire standard de formation du  $(C_6H_6)_l$  à 298 K :

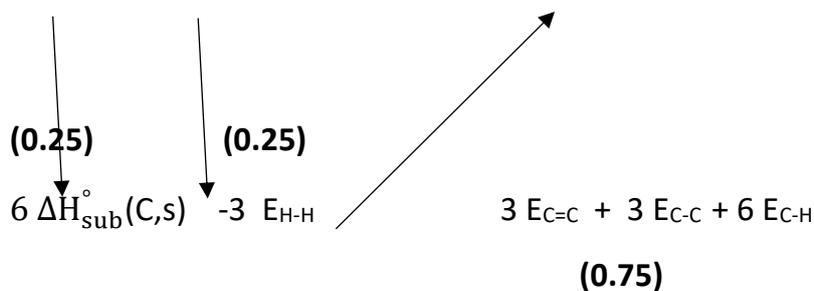
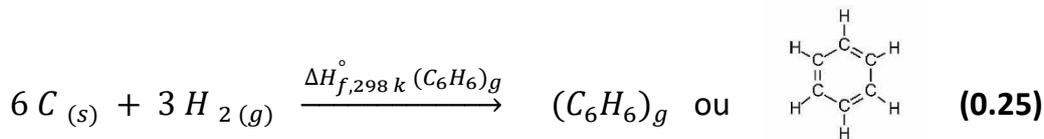
$$\Delta H_{R,298 k}^\circ = \sum \nu_j \Delta H_{f,298 k}^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta H_{f,298 k}^\circ(\text{réactifs}) \quad (0.25)$$

$$\Delta H_{R,298 k}^\circ = 3 \Delta H_{f,298 k}^\circ (H_2O)_l + 6 \Delta H_{f,298 k}^\circ (CO_2)_g - \Delta H_{f,298 k}^\circ (C_6H_6)_l \quad (0.25)$$

$$\Delta H_{f,298 k}^\circ (C_6H_6)_l = 3 \Delta H_{f,298 k}^\circ (H_2O)_l + 6 \Delta H_{f,298 k}^\circ (CO_2)_g - \Delta H_{R,298 k}^\circ$$

$$\Delta H_{f,298 k}^\circ (C_6H_6)_l = +49.45 \text{ kJ/mol} \quad (0.25)$$

6- Détermination de l'énergie de la liaison C-H à partir de  $\Delta H_{f,298 k}^\circ (C_6H_6)_l$ :



$$\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$6 \Delta H_{\text{sub}}^\circ(C,s) - 3 E_{H-H} + 3 E_{C=C} + 3 E_{C-C} + 6 E_{C-H} - \Delta H_{f,298 k}^\circ (C_6H_6)_g = 0 \quad (0.25)$$

$$-6 \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C},\text{s}) + 3 E_{\text{H-H}} - 3 E_{\text{C=C}} - 3 E_{\text{C-C}} + \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6)_g = 6 E_{\text{C-H}}$$

$$E_{\text{C-H}} = \frac{-6 \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{C},\text{s}) + 3 E_{\text{H-H}} - 3 E_{\text{C=C}} - 3 E_{\text{C-C}} + \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6)_g}{6} \quad (0.25)$$

$$E_{\text{C-H}} = -438.58 \text{ Kj/mol} \quad (0.25)$$

D) La réaction de décomposition en phase gaz du chloro-1 propane :



4. Calcul de la variation d'enthalpie et d'entropie standards de la réaction à 298 K :

$$\diamond \Delta H_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = \sum \nu_j \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{HCl})_g + \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6)_g - \Delta H_{f,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl})_g$$

$$\Delta H_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = +57.9 \text{ kJ/mol} \quad (0.25)$$

$$\diamond \Delta S_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = \sum \nu_j S_{,298\text{ k}}^{\circ}(\text{produits}) - \sum \nu_i S_{,298\text{ k}}^{\circ}(\text{réactifs}) \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = S_{,298\text{ k}}^{\circ}(\text{HCl})_g + S_{,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6)_g - S_{,298\text{ k}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl})_g \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = +135.33 \text{ J/mol} \quad (0.25)$$

5. Calcul de  $\Delta G_{\text{R}}^{\circ}$  à 298K :

$$\Delta G_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = \Delta H_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} \quad (0.25)$$

$$\Delta G_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = 57.9 - 298 * 135.33 * 10^{-3} = 17.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} = 17.57 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

$\Delta G_{\text{R},298\text{ k}}^{\circ} > 0$  La réaction est impossible à cette température (0.5)

**Rq :** La réaction est possible si  $\Delta G_{R,298 k}^{\circ} < 0$  donc  $\Delta H_{R,298 k}^{\circ} - T \Delta S_{R,298 k}^{\circ} < 0$

et donc pour  $T > \frac{\Delta H_{R,298 k}^{\circ}}{\Delta S_{R,298 k}^{\circ}}$  ; La réaction est possible si  $T > 427.8 \text{ K}$

**6. Calcul de la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_R^{\circ}$  à 500 K :**

$$\Delta G_{R,500 k}^{\circ} = \Delta H_{R,500nk}^{\circ} - T \Delta S_{R,500k}^{\circ} \quad (0.25)$$

$$\Delta H_{R,500 k}^{\circ} = \Delta H_{R,298 k}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT \quad (0.25)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_j C_p (\text{produits}) - \sum \nu_i C_p (\text{réactifs}) \quad (0.25)$$

$$\Delta C_p = C_p (\text{HCl})_g + C_p (\text{C}_3\text{H}_6)_g - C_p (\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl})_g$$

$$\Delta C_p = 7.14 \text{ J/K} \quad (0.25)$$

$$\Delta H_{R,500 k}^{\circ} = \Delta H_{R,298 k}^{\circ} + \int_{298}^{500} 7.14 dT = \Delta H_{R,298 k}^{\circ} + \Delta C_p (500 - 298)$$

$$\Delta H_{R,500 k}^{\circ} = 59.34 \text{ kJ/mol} \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{R,500 k}^{\circ} = \Delta S_{R,298 k}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{R,500 k}^{\circ} = \Delta S_{R,298 k}^{\circ} + \Delta C_p \ln \left( \frac{500}{298} \right) \quad (0.25)$$

$$\Delta S_{R,500 k}^{\circ} = 135.33 + 7.15 \ln \left( \frac{500}{298} \right)$$

$$\Delta S_{R,500 k}^{\circ} = 139.02 \text{ kJ/mol. K} \quad (0.25)$$

$$\Delta G_{R,500 k}^{\circ} = \Delta H_{R,500nk}^{\circ} - T \Delta S_{R,500k}^{\circ} = 59.34 * 10^3 - 500 * 139.02 = -10170.3 \text{ j}$$

$$\Delta G_{R,500k}^{\circ} = -10.17 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

### Exercice 3 : 2 pts

$$Q_{\text{cédée}} = m_c C_c (T_{\text{eq}} - T_c) \quad (0.5)$$

$$Q_{\text{reçue}} = m_e C_e (T_{\text{eq}} - T_e) \quad (0.5)$$

$$\text{A l'équilibre : } Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{reçue}} = 0 \quad (0.25)$$

$$m_c C_c (T_{\text{eq}} - T_c) + m_e C_e (T_{\text{eq}} - T_e) = 0$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_c C_c T_c + m_e C_e T_e}{m_c C_c + m_e C_e} \quad (0.5) \quad ; \quad T_{\text{eq}} = 20,66^{\circ}\text{C} \quad (0.25)$$

### Questions de cours : 3 pts

#### 1- Expressions de $K_p$ :

$$k_p(1) = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{O_2} P_{SO_2}^2} \quad (0.5) \quad K_p(2) = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad (0.5)$$

#### 2- Effet de la température et de la pression sur le sens de l'évolution d'un équilibre chimique :

##### Selon le Principe de Le Chatelier si on augmente la température :

- Dans le cas d'une réaction chimique endothermique ( $\Delta H_R > 0$ ) : La réaction directe (sens 1) est favorisée. (0.5)
- Dans le cas d'une réaction chimique exothermique ( $\Delta H_R < 0$ ) : La réaction inverse (sens 2) est favorisée (0.5)

##### Selon le Principe de Le Chatelier si on augmente la pression :

Si nous augmentons la pression totale du système, l'équilibre se déplace vers le côté avec le moins de moles de gaz.

- Si  $\Delta v = (c+d) - (a+b) < 0$  : la réaction directe (sens 1) est favorisée (0.5)
- Si  $\Delta v = (c+d) - (a+b) > 0$  : la réaction indirecte (sens 2) est favorisée (0.5)