

Examen de chimie 2

Exercice 01

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :



- 1) La réaction est-elle spontanée dans le sens direct à 298 K ?
- 2) Calculer la constante de cet équilibre.
- 3) Quelle est l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre ?

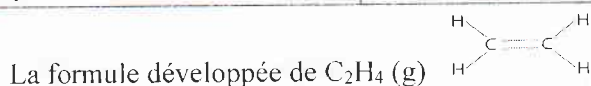
On considère maintenant le même équilibre à 450 K :

- 4) Calculer ΔH_R° à 450 K.
- 5) Sachant que $\Delta S_R^\circ = -131,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à 450 K ; la réaction est-elle possible à cette température.
- 6) A partir de l'enthalpie standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$, déterminer la valeur de l'enthalpie de formation de la liaison (C=C) ($\Delta H_{f(\text{C}=\text{C})}$).

Données : $\Delta H_f(\text{C-H}) = -410 \text{ KJ.mole}^{-1}$; $\Delta H_f(\text{H-H}) = -430 \text{ KJ.mole}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sublimation}(\text{C})} = 719 \text{ KJ.mole}^{-1}$

$R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Molécule	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} (\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	52,3	-241,8	-235,1
$S^\circ (\text{J.K.mol}^{-1})$	220	189	283
$C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	44	34	65



Exercice 02

Un calorimètre, de capacité thermique $C = 180 \text{ J.K}^{-1}$, contient initialement une masse d'eau liquide $m_e = 250 \text{ g}$ à la température $T_1 = 18,0^\circ\text{C}$.

On introduit un morceau de glace de masse $m_g = 80 \text{ g}$ pris à la température $T_2 = -12,0^\circ\text{C}$.

- 1) En calculant l'énergie cédée par l'ensemble (eau + calorimètre), déterminer la composition (glace ou eau liquide) du mélange à l'équilibre.
- 2) Déduire la température d'équilibre T_{eq} .
- 3) Calculer la masse de glace fondue.
- 4) Calculer la masse d'eau nécessaire pour faire fondre toute la glace.
- 5) Quelle masse de glace à -12°C faut-il introduire dans le calorimètre initial pour que la température d'équilibre $T_{\text{eq}} = 5^\circ\text{C}$.

Données : $c_e = 4,18 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $c_g = 2,10 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $L_f = 3,34 \times 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$.

Exercice 03

On considère la réaction suivante à 298 K :

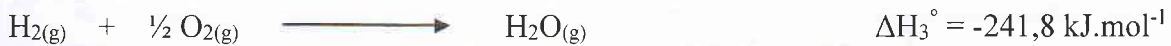
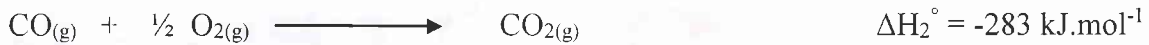
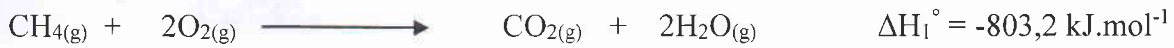


- 1) Calculer l'enthalpie standard ΔH° de cette réaction.
- 2) Calculer l'énergie interne ΔU° de cette réaction à 298 K.
- 3) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 4) On modifie la réaction de départ de façon à obtenir de l'eau liquide au lieu de l'eau à l'état gazeux, calculer la nouvelle enthalpie standard $\Delta H'^\circ$ de cette réaction modifiée.
- 5) La réaction modifiée dégage-t-elle plus ou moins d'énergie que la réaction initiale.

Données :

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies standards des réactions suivantes sont données à 298K



Exercice 01: (08)

1) Il faut calculer ΔG : $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_6O(g)$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \quad (0,5)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \sum \nu_i \Delta H_f^\circ \text{ produits} - \sum \nu_i \Delta H_f^\circ \text{ réactifs} \quad (0,5) \\ &= \Delta H_f^\circ(C_2H_6O) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4) - \Delta H_f^\circ(H_2O) \end{aligned}$$

$$\Delta H_R^\circ = -45,6 \text{ kJ} \quad (0,25)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_R^\circ &= \sum n_i S^\circ \text{ produits} - \sum n_i S^\circ \text{ réactifs} \quad (0,5) \\ &= S^\circ_{(C_2H_6O)} - S^\circ_{(H_2O)} - S^\circ_{C_2H_4} \end{aligned}$$

$$\Delta S_R^\circ = -126 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

$$\Delta G_R^\circ = -45,6 - (298)(-126 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G_R^\circ = -8,052 \text{ kJ} \quad (0,25)$$

$\Delta G_R^\circ < 0$ donc la réaction est spontanée dans le sens direct. (0,5)

$$2) K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (0,5)$$

$$= \exp\left(8,052 \cdot 10^3 / (8,314 \times 298)\right)$$

$$K = 25,8 \quad (0,25)$$

3) Influence de la température:

$\Delta H_R^\circ < 0$: la réaction est exothermique, l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique pour absorber la chaleur. (0,5)

si T augmente: sens 2

si T diminue: sens 1. (0,5)

Influence de la pression :

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la formation du plus petit nombre de moles d'espèces gazeuses.

Si P augmente : sens 1

Si P diminue : sens 2

4) loi de Kirchoff

$$\Delta H_R^{\circ}(450) = \Delta H_R^{\circ}(298) + \int_{298}^{450} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p(C_2H_6O) - C_p(H_2O) - C_p(C_2H_4)$$

$$\Delta C_p = -13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_R^{\circ}(450) = -45,6 + (-13 \times 10^{-3})(450 - 298)$$

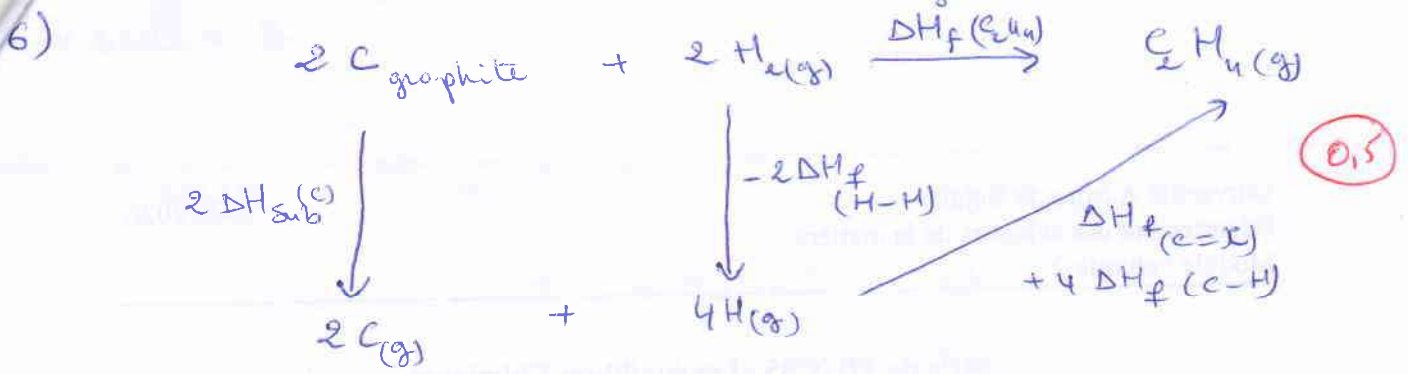
$$\Delta H_R^{\circ}(450) = -47,57 \text{ kJ}$$

$$5) \Delta G_R^{\circ}(450) = \Delta H_R^{\circ}(450) - T \Delta S_R^{\circ}(450)$$

$$= -47,57 - (450)(-131,4 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G_R^{\circ}(450) = 11,53 \text{ kJ}$$

$\Delta G_R^{\circ} > 0$ la réaction est impossible à 450 K.



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}-\text{H}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}=\text{C}) + 4 \Delta H_f^\circ(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}=\text{C}) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - 2 \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}-\text{H}) - 4 \Delta H_f^\circ(\text{C}-\text{H}) \quad (0,5)$$

$$= 52,3 - 2(719) + 2(-430) - 4(-410)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}=\text{C}) = -605,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,25)$$

Exercice 2: (07)

$$\begin{aligned}
 1) \quad Q_{\text{cédée}} &= Q_{\text{colo}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} \\
 &= C(0 - T_1) + m_e c_e (0 - T_1) \\
 &= 180(-18) + 0,25 \times 4,18 \times 10^3 (-18)
 \end{aligned}$$

$$Q_{\text{cédée}} = -22050 \text{ J} \quad (1)$$

Pour déterminer la composition du mélange, il faut calculer l'énergie nécessaire pour faire fondre la glace.

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{reçue}} &= m_g c_g (0 - T_2) + m_g L_f \\
 &= 0,08 \times 2,1 \cdot 10^3 (0 + 12) + 0,08 \times 3,34 \times 10^5
 \end{aligned}$$

$$Q_{\text{reçue}} = 28736 \text{ J} \quad (1)$$

$Q_{\text{cédée}} < Q_{\text{reçue}}$ donc l'énergie cédée par l'eau et le calorimètre n'est pas suffisante pour faire fondre toute la glace. (1)

composition du mélange: eau + glace.

2) la glace ne fond pas entièrement \Rightarrow la $T_{\text{eq}} = 0^\circ \text{C}$. (1)

$$3) \quad Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{reçue}} = 0$$

$$m_g c_g (0 - T_2) + m'_g L_f - 22050 = 0.$$

$$m'_g = \frac{Q_{\text{cédée}} - m_g c_g (0 - T_2)}{L_f} = \frac{22050 - 0,08(2,1 \cdot 10^3)(12)}{3,34 \cdot 10^5} \quad (1)$$

$$m'_g = 60 \text{ g}.$$

masse de la glace fondue.

$$4) Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = 0$$

$Q_{\text{reçue}} = 28736 \text{ J}$ nécessaire pour faire fondre la glace

$$Q_{\text{cédée}} = C(0 - T_1) + m_e c_e (0 - T_1)$$

$$C(0 - T_1) + m_e c_e (0 - T_1) + 28736 = 0$$

$$180(-18) + m_e$$

$$m_e = \frac{28736 - C(0 + T_1)}{-c_e(0 - T_1)}$$

(1)

$$= \frac{28736 - 180(+18)}{-4,18 \times 10^3 (-18)}$$

$$m_e = 0,9338 \text{ kg}$$

$$m_e = 338 \text{ g}$$

$$5) Q_{\text{cédée}} + Q_{\text{reçue}} = 0$$

$$C(T_{\text{eq}} - T_1) + m_e c_e (T_{\text{eq}} - T_1) + m_g c_g (T_{\text{eq}} - T_2) + m_g L_f = 0$$

$$(T_{\text{eq}} - T_1)(C + m_e c_e) = -m_g (c_g (T_{\text{eq}} - T_2) + L_f)$$

$$m_g = - \frac{(T_{\text{eq}} - T_1)(C + m_e c_e)}{c_g (T_{\text{eq}} - T_2) + L_f}$$

(1)

$$= - \frac{(5 - 18)(180 + 0,25 \cdot 4,18 \cdot 10^3)}{2,1 \cdot 10^3 (5 + 12) + 3,34 \times 10^5}$$

$$m_g = 0,043 \text{ kg}$$

$$m_g = 43 \text{ g}$$

Exercice 3: (0,5)



1) Pour calculer ΔH_4° de cette réaction, on utilise la loi de Hess :

$$\Delta H_4^\circ = \Delta H_2^\circ + 3\Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ \quad (1)$$

$$= -283 + 3(-241,8) - (-803,2)$$

$$\Delta H_4^\circ = -205,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

2) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + RT \Delta n \quad (0,5)$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - RT \Delta n$$

$$\Delta n = 2 - (1+3) = -2 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$\Delta U^\circ = -205,2 + 2(8,314 \times 298 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta U^\circ = -200,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

3) $\Delta H^\circ < 0$: la réaction est exothermique. (0,5)

4) $\Delta H^{\circ 1} = \Delta H_4^\circ + \Delta H_{\text{condensation}}^\circ$

$$= -205,2 - 44 \quad (0,5)$$

$$\Delta H^{\circ 1} = -249,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

5) $\Delta H^{\circ 1} < \Delta H_4^\circ$ la réaction dégage plus d'énergie. (0,5)