

Université de Béjaia

Examen de chimie II (département Mines) Mai 2012

EXO 1 : (6.5 pts) 2 moles d'un gaz parfait prises dans des CNTP sont comprimées de manière adiabatique réversible jusqu'à un volume $V_B = V_A/10$ puis refroidies de manière isochore jusqu'à l'état C puis ramenées à l'état initial A par un réchauffement isobare ; le tout étant réalisé de manière réversible.

- Représentez le cycle dans le diagramme de clapeyron (P,V)
- Déterminez le travail et la chaleur échangés pour chacune des transformations
- Après avoir calculé la variation d'enthalpie pour chaque étape et pour tout le cycle, comparez les variations d'entropie des transformations B-C et C-A.

$\gamma = 1,4$

EXO 2 : (5 pts) On mélange dans un calorimètre adiabatique 0.5 litre d'eau initialement à + 20 °C et 2 Kg de glace prise à - 20 °C.

- Que se passe-t-il ?
- Déterminer la composition du mélange final

On donne $\Delta H^{\circ}_{\text{fusion (glace)}} = 1.44 \text{ kcal/mol}$ $C_p \text{ glace} = 37.6 \text{ J/mol.K}$

$T_{\text{eq}} = 0^{\circ}\text{C}$

$C_{p \text{ liq}} = 1 \text{ kcal/y.l.c}$

Cours

EXO 3 : (5 pts) Soit la réaction $\text{H-C}\equiv\text{C-H (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{H}_3\text{C-C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \text{(l)} \quad (1)$
qui libère 33 Kcal par mole à 25 °C et sous 1 atm.

- Sachant que la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique dégage 70 Kcal/mol de chaleur à pression constante de 1 atm. et sous 25 °C, déterminez l'énergie de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ contenue dans $\text{HC}\equiv\text{CH}$ dans la réaction (1)
- Déterminez l'énergie de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ sachant que l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène à l'état standard et sous 25 °C libère 45,96 Kcal/mol.

On donne: énergie de liaison: H-H: -103,8 Kcal; C-H: - 98,33 Kcal ; O=O: - 497 kj; O-H: - 463 kj

Enthalpie standard de sublimation du carbone : 717,7 Kj/mol

Enthalpie standard de formation de $\text{CH}_3\text{COOH (l)}$: - 116 Kcal/mol

EXO 4: (3.5 pts) Soit la réaction suivante effectuée en phase gazeuse : $2 \text{ A} + 3 \text{ B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$
Sachant que cette réaction est fortement endothermique comment est sa constante d'équilibre ? en justifiant votre réponse 1) $K_p > 0$; 2) $K_p > 1$; 3) très grande

Dans quel sens se déplacera l'équilibre, en justifiant votre réponse:

- Lors de la diminution de pression totale
- Lors d'une diminution de température

Bon courage

Déterminons les variables des 3 états A, B et C

Puisque $\gamma = 1,4$ la pression $P_B = P_A (V_A/V_B)^\gamma$ donc $P_B = 1 \cdot (10)^{1,4} = 25,12 \text{ atm}$

A	$P_A = 1 \text{ atm}$	B	$P_B = 25,12 \text{ atm}$	C	$P_C = 1 \text{ atm}$
	$V_A = 44,8 \text{ l}$		$V_B = 4,48 \text{ l}$		$V_C = 4,48 \text{ l}$
	$T_A = 273 \text{ K}$		$T_B = 685,7 \text{ K}$		$T_C = 27,3 \text{ K}$

$V_C = V_B$ puisque B \rightarrow C isochore

$P_C = P_A$ puisque C \rightarrow A isobare

$$T_C = P_C \cdot V_C / nR$$

b) A \rightarrow B compression adiabatique

$$Q_{AB} = 0$$

$$W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_B - T_A)}{\gamma - 1}$$

$$W_{AB} = \frac{2,8,32(685,7 - 273)}{0,4}$$

$$W_{AB} = 17168,3 \text{ Joules}$$

B \rightarrow C refroidissement isochore

$$W_{BC} = 0 \text{ puisque } V = \text{cte}$$

$$Q_{BC} = nC_v(T_C - T_B) = \frac{nR(T_C - T_B)}{\gamma - 1}$$

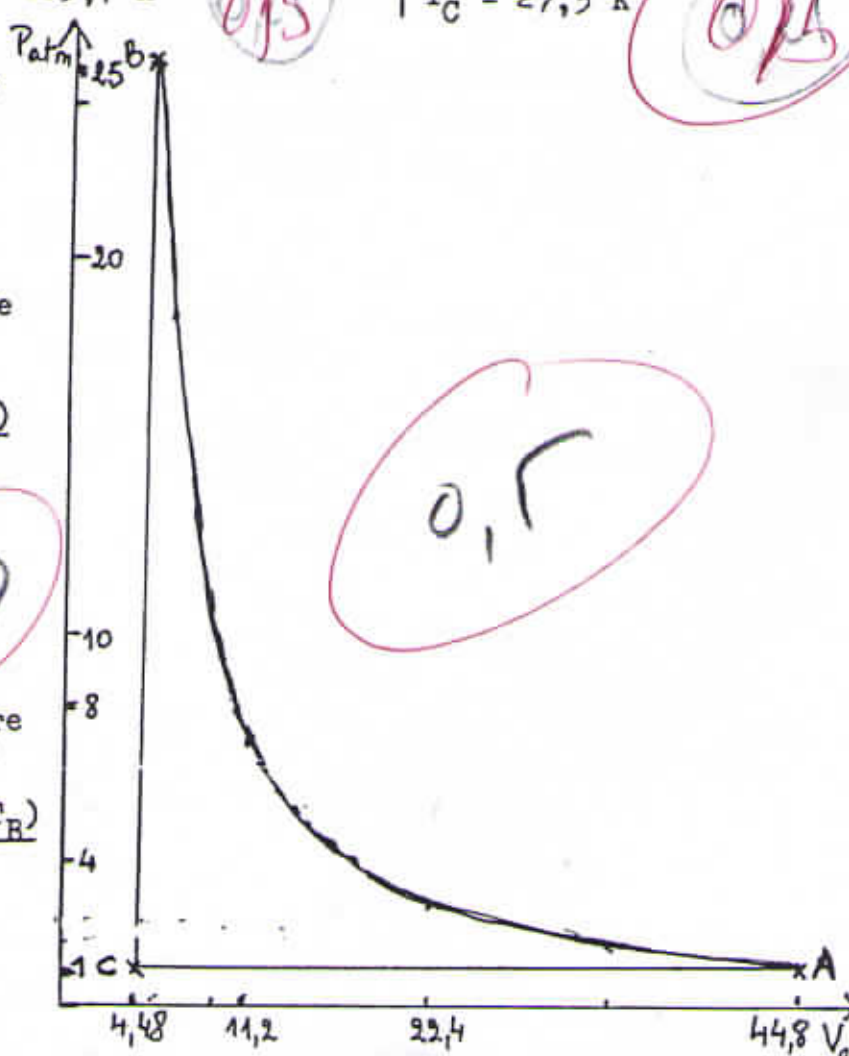
$$Q_{BC} = \frac{2,8,32(27,3 - 685,7)}{0,4} = -27389,4 \text{ J}$$

C \rightarrow A réchauffement isobare

$$W_{CA} = -P_C(V_A - V_C) = P_C V_C - P_A V_A = nR(T_C - T_A) = 2,8,32(27,3 - 273)$$

$$W_{CA} = -4088,4 \text{ Joules}$$

$$Q_{CA} = nC_p(T_A - T_C) = \frac{nR\gamma(T_A - T_C)}{\gamma - 1} = \frac{2,8,32 \cdot 1,4(273 - 27,3)}{0,4} = 14309,5 \text{ Joules}$$



c) la variation d'enthalpie d'une transformation est la chaleur échangée par le système à pression constante lors de cette transformation. $\Delta H = Q_p$

$$\Delta H_{AB} = nC_p(T_B - T_A) = \frac{nR\gamma(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = \frac{2,8,32 \cdot 1,4(685,7 - 273)}{0,4}$$

$$\Delta H_{AB} = 24035,6 \text{ Joules}$$

$$\Delta H_{BC} = nC_p(T_C - T_B) = \frac{nR\gamma(T_C - T_B)}{\gamma - 1} = \frac{2,8,32 \cdot 1,4(27,3 - 685,7)}{0,4}$$

$$\Delta H_{BC} = -38345,2 \text{ Joules}$$

$$\Delta H_{CA} = Q_{CA} = 14309,5 \text{ Joules puisque C} \rightarrow \text{A est un échauffement isobare}$$

Puisque l'entropie est une fonction d'état dont la variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, sa variation lors d'un cycle doit être nulle. Donc $\Delta S_t = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0$

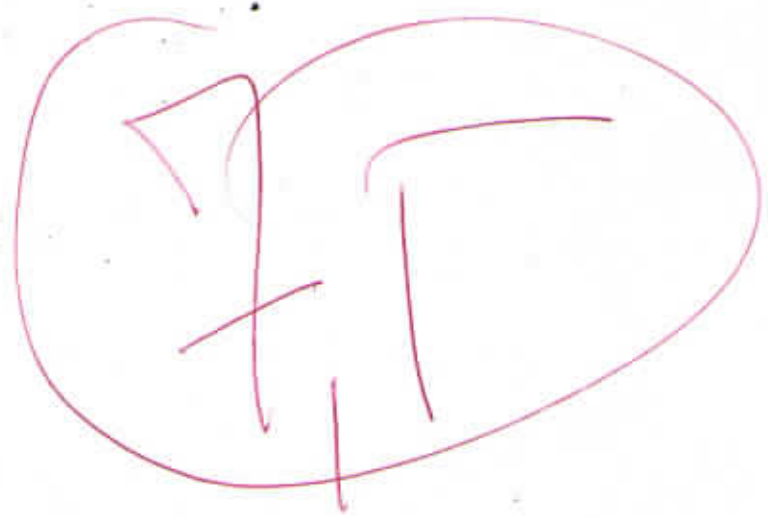
Or $A \rightarrow B$ est une compression adiabatique réversible qui doit s'accompagner d'une variation d'entropie nulle $\Delta S_{AB} = 0$

Donc la somme des variations d'entropie des transformations $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow A$ doit être nulle ce qui signifie que ces variations sont égales entre elles au signe près / $\Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0 \Rightarrow \Delta S_{BC} = -\Delta S_{CA}$

Ce que l'on peut vérifier $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$

$$B \rightarrow C : \Delta S_{BC} = n C_v \cdot \ln \frac{T_C}{T_B} = 2 \cdot \frac{8,32}{0,4} \cdot \ln \frac{27,3}{685,7} = -134,1 \text{ Joules/K}$$

$$C \rightarrow A : \Delta S_{CA} = n C_p \cdot \ln \frac{T_A}{T_C} = \frac{2 \cdot 8,32 \cdot 1,4}{0,4} \cdot \ln \frac{273}{27,3} = +134,1 \text{ Joules/K}$$



0,75

0,75

0,25

0,25

Ex 2

a) La masse de glace est grande > la masse d'eau liquide
donc l'eau va se refroidir jusqu'à sa T_f .
Solidification qui est $T_{\text{fusion}} = 273 \text{ K}$ 1,1
imaginons qu'une partie de cette eau va se solidifier.

b) vérifions cette hypothèse.

$$m_1 C_{\text{glace}} (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 C_{\text{eau liq}} (T_{\text{fus}} - T_2) + m'_2 \Delta H_{\text{solidification}}^\circ = 0 \quad (1) \quad \text{span style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 2px;">1,1$$

$$\text{ou } \Delta H_{\text{solid.}}^\circ = -\Delta H_{\text{fus}}^\circ \quad (2)$$

m'_2 : masse d'eau qui se solidifie

ainsi à partir de (1) et (2)

$$m'_2 = \frac{m_1 C_{\text{glace}} (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 C_{\text{eau liq}} (T_{\text{fus}} - T_2)}{\Delta H_{\text{fus}}^\circ} \quad \text{span style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 2px;">0,1$$

$$m'_2 = \frac{2000 \cdot \frac{37,6}{18 \cdot 4,18} (273 - 253) + 500 \cdot 1 \cdot (273 - 293)}{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}$$

$$m'_2 = 125 \text{ g.} \quad \text{span style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 2px;">1$$

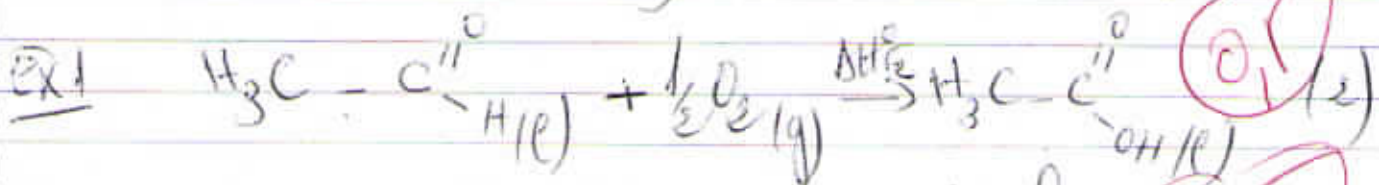
Alors 500 g eau liq

→ 125 g (solide ou glace)
→ 500 g - 125 g = 375 g eau liq

Conclusion on aura : 125 g de glace et 375 ml eau liquide. 1

Things To Do

Solution EX (11) pour 2012

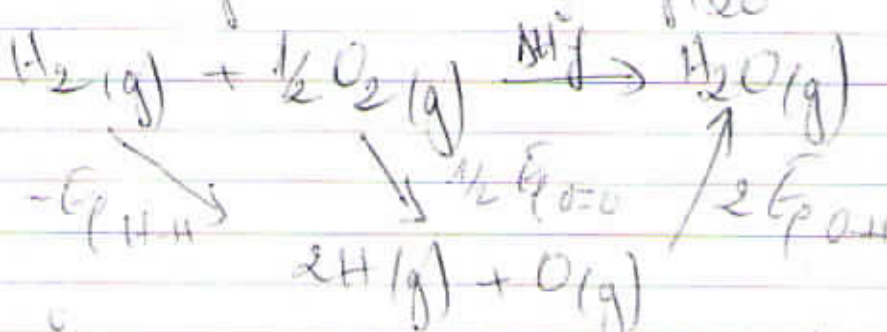


$$\Delta H_{\text{r}_2}^\circ = -70 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{r}_2}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}))$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})) - \Delta H_{\text{r}_2}^\circ = -116 - (-70) = -46 \text{ kcal/mol}$$

La réaction (1) nous permettra de connaître $\Delta H_f^\circ(\text{HC}\equiv\text{CH})$ seulement si nous connaissons $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$.



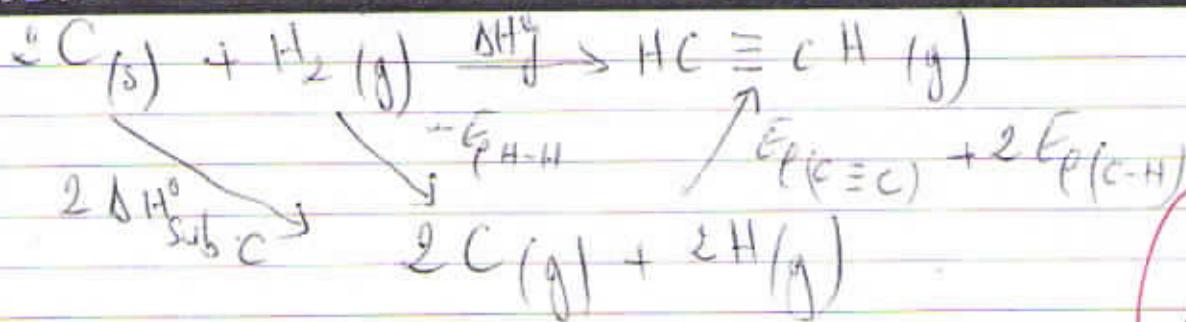
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 2E_{\text{p O-H}} - E_{\text{p H-H}} - \frac{1}{2}E_{\text{p O=O}}$$

$$= 2\left(\frac{-463}{4,2}\right) - (-103,8) - \frac{1}{2}\left(\frac{-1,91}{4,2}\right) = -57,5 \text{ kcal/mol}$$

de la réaction (1) $\Delta H_{\text{r}_1}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{CH}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{HC}\equiv\text{CH}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$

$$\Delta H_f^\circ(\text{HC}\equiv\text{CH}) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{CH}_2) - \Delta H_{\text{r}_1}^\circ - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -46 - (-33) - (-57,5) = +44,5 \text{ kcal/mol}$$

Things To Do

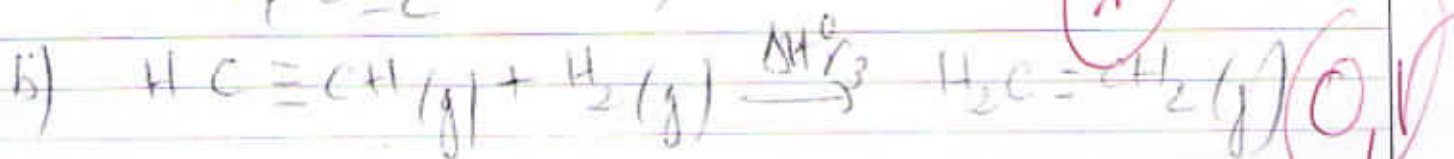


$$\Delta H_f^\circ C_2H_2 = 2\Delta H_{sub}^\circ C - E_{H-H} + E_{C \equiv C} + 2E_{C-H}$$

$$E_{C \equiv C} = \Delta H_f^\circ C_2H_2 - 2\Delta H_{sub}^\circ C + E_{H-H} - 2E_{C-H}$$

$$= 44,7 - 2\left(\frac{717,1}{4,2}\right) + (-103,8) - 2(-98,33)$$

$$E_{C \equiv C} = -206,4 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H_f^\circ = E_{C=C} + 4E_{C-H} - E_{C \equiv C} - 2E_{C-H} - E_{H-H}$$

$$\Rightarrow E_{C=C} = -45,96 - 2(-98,33) + (-206,4) + (-103,8)$$

$$= -157,1 \text{ Kcal}$$