

Examen de remplacement chimie 2 (LMD)

Exercice 1(4pts)

I. Un bloc d'aluminium de masse 1 Kg, à une température $t_1=80^\circ\text{C}$, est plongé dans un calorimètre contenant un litre (1 L) d'eau à une température $t_2= 20^\circ\text{C}$. La température finale du bain est $30,4^\circ\text{C}$.

- Quelle est la chaleur massique de l'aluminium c_{Al} , en supposant que la capacité calorifique du calorimètre et ses accessoires est négligeable ?

II. Un calorimètre de valeur en eau μ de 24 g contient une masse d'eau m_1 de 300 g à 20°C , on lui ajoute un solide de masse m_2 de 34.7 g portée à $T_2= 75^\circ\text{C}$. La température d'équilibre vaut $T_{eq}= 25.8^\circ\text{C}$.

a) Calculer la capacité calorifique du calorimètre C_{cal}

b) Calculer la chaleur massique du solide c_s ?

Donnée: Chaleur massique de l'eau: $c_{eau}=4180 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 2(8 pts)

Une mole d'un gaz parfait subit successivement les transformations réversibles suivantes :

(1→2) : Compression **isotherme** qui réduit le volume de moitié, soit $V_2 = \frac{V_1}{2}$.

(2→3) : Échauffement **isobare** qui triple la température, soit $T_3 = 3 T_2$.

(3→4) : Détente **adiabatique** réversible.

(4→1) : Refroidissement **isochore** qui ramène le système à son état initial.

1. Déterminer les paramètres P, V et T pour chaque état.

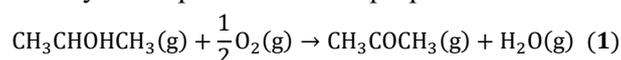
2. Représenter le cycle sur un diagramme de Clapeyron (pression en fonction du volume).

3. Calculer, pour chaque transformation ainsi que pour l'ensemble du cycle, le travail W, la chaleur Q, la variation d'énergie interne ΔU , la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropie ΔS . Déduire ΔU_{cycle} et ΔS_{cycle} ,

Données : $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $V_1 = 20 \text{ L}$; $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $\gamma = 1,4$.

Exercice 3 (8 pts)

I- Soit la réaction d'oxydation partielle de l'isopropanol en acétone :



1. Calculez la chaleur standard de réaction ΔH°_R à 298 K. En déduire ΔU .

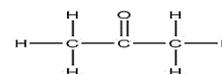
2. Calculez la variation standard d'entropie ΔS°_R , en déduire la variation standard d'enthalpie libre ΔG°_R à 298 K.

3. En supposant que les capacités calorifiques molaires sont constantes entre 298 K et 500 K, calculez ΔH°_R , et ΔG°_R de cette réaction à 500 K. Conclure.

4. En utilisant les énergies de liaison, calculer l'énergie de formation de la liaison double C=O à partir de la réaction de formation l'acétone $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$

Données : $\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{g}) = -320$; $\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) = -248$; $\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -242$; $\Delta H_{\text{Sublimation}}(\text{Cs}) = 718$; $\Delta H^\circ_f(\text{C-H}) = -413$; $\Delta H^\circ_f(\text{C-C}) = -348$; $\Delta H^\circ_f(\text{O=O}) = -502$; $\Delta H^\circ_f(\text{H-H}) = -436$; **en kJ/mol.**

Propriété	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S^\circ(\text{J/mol}\cdot\text{K})$	280	205	250	189
$C_p(\text{J/mol}\cdot\text{K})$	120	29	100	33



II- On considère la même réaction (1), à l'instant initial, on mélange 3 moles d'isopropanol (g) et 3 moles de dioxygène (g). Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il reste 1 mole d'isopropanol. La pression totale d'équilibre vaut alors $P_{tot}=4 \text{ atm}$.

1. Déterminez la composition du système à l'équilibre (en moles).

2. Calculez la constante d'équilibre K_p à 298 K.

Correction de l'examen de remplacement de chimie 2

Exercice n°1:

I. La chaleur perdue par l'aluminium est égale à la chaleur gagnée par l'eau.

$$Q_{\text{cédé}} + Q_{\text{reçu}} = 0 \quad (0.5) \Rightarrow m_{\text{Al}} c_{\text{Al}} (t_{\text{eq}} - t_1) + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (t_{\text{eq}} - t_2) = 0 \quad (0.5)$$

$$\Rightarrow c_{\text{Al}} = \frac{-m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (t_{\text{eq}} - t_2)}{m_{\text{Al}} (t_{\text{eq}} - t_1)} \quad (0.25) = \frac{-1 \times 4180 (30,4 - 20)}{1 (30,4 - 80)} = 876,45 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{\text{Al}} = 876,45 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0.25)$$

II. a) La capacité calorifique du calorimètre: $C_{\text{cal}} = \mu \times c_{\text{eau}} \quad (0.5) = 0,024 \times 4180 = 100,32 \text{ J.K}^{-1}$
 $C_{\text{cal}} = 100,32 \text{ J.K}^{-1} \quad (0.25)$

b) Calculer la chaleur massique du solide:

Système 1 : eau + calorimètre $\Rightarrow Q_1 = Q_{\text{cal}} + Q_{\text{eau}} = C_{\text{cal}}(t_{\text{eq}} - t_1) + m_{\text{e}} c_{\text{e}} (t_{\text{eq}} - t_1) \quad (0.25)$

Système 2 : solide $Q_2 = m_{\text{s}} c_{\text{s}} (t_{\text{eq}} - t_2) \quad (0.25)$

Le système est adiabatique et $t_2 > t_1$ donc, le solide cède de la chaleur à l'ensemble (calorimètre + eau).

On a : $Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow C_{\text{cal}}(t_{\text{eq}} - t_1) + m_{\text{e}} c_{\text{e}} (t_{\text{eq}} - t_1) + m_{\text{s}} c_{\text{s}} (t_{\text{eq}} - t_2) = 0 \quad (0.5)$

Donc : $(C_{\text{cal}} + m_{\text{e}} c_{\text{e}})(t_{\text{eq}} - t_1) + m_{\text{s}} c_{\text{s}} (t_{\text{eq}} - t_2) = 0 \quad (0.25)$

D'où : $c_{\text{s}} = -\frac{(C_{\text{cal}} + m_{\text{e}} c_{\text{e}})(t_{\text{eq}} - t_1)}{m_{\text{s}} (t_{\text{eq}} - t_2)} \quad (0.25) = -\frac{(100,32 + 0,3 \times 4180)(25,8 - 20)}{0,0347(25,8 - 75)} = 4601 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$c_{\text{s}} = 4601 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0.25)$$

Exercice 02 (8 Pts)

1. Détermination des paramètres P, V, T à chaque état

État 1: $T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{2 \times 10^5 \times 0,020}{8,314} = \frac{4000}{8,314} \approx 481,1 \text{ K} \quad (0.25)$

État 2 (compression isotherme) $V_2 = \frac{1}{2} V_1 = 10 \text{ L} = 0,010 \text{ m}^3 \quad (0.125)$

$$T_2 = T_1 = 481,1 \text{ K} \quad (0.125)$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{8,314 \times 481,1}{0,010} = 4,0 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (0.25)$$

État 3 (échauffement isobare) $P_3 = P_2 = 4,0 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (0.125)$

$$T_3 = 3T_2 = 3 \times 481,1 = 1443,3 \text{ K} \quad (0.125)$$

$$V_3 = \frac{nRT_3}{P_3} = \frac{8,314 \times 1443,3}{4,0 \times 10^5} = 0,030 \text{ m}^3 \quad (0.25)$$

État 4 (détente adiabatique réversible)

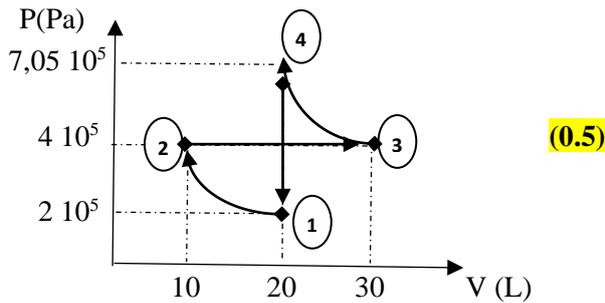
- Volume constant 4 → 1 : $V_4 = V_1 = 20 \text{ L} = 0,020 \text{ m}^3$ (0.125)

- $P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma$ (0.25)

$$P_4 = 4 \cdot 10^5 (1,5)^{1,4} = 7,056 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (0.125)$$

- $T_4 = \frac{P_4 V_4}{nR} = \frac{7,056 \times 10^5 \times 0,020}{8,314} = 1697,37 \text{ K}$ (0.25)

2. Diagramme de Clapeyron (P-V)



3. Calculs thermodynamiques

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} = \frac{8,314}{0,4} = 20,785 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad C_P = \gamma C_V = 1,4 \times 20,785 = 29,1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

Transformation 1 → 2 (isotherme)

- Travail : $W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -8,314 \times 481,1 \times \ln \frac{0,010}{0,020} = +2772,49 \text{ J}$
- Variation d'énergie interne : $\Delta U = 0 \text{ J}$
- Variation d'enthalpie : $\Delta H = 0 \text{ J}$ (0.25*5= 1.25)
- Chaleur échangée : $Q = -W = -2772,49 \text{ J}$
- Variation d'entropie : $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -5,76 \text{ J/K}$

Transformation 2 → 3 (isobare)

- Travail : $W_{2 \rightarrow 3} = -P(V_3 - V_2) = -4,0 \times 10^5 \times (0,030 - 0,010) = -8000 \text{ J}$ (0.25*5= 1.25)
- Variation d'énergie interne : $\Delta U = nC_V(T_3 - T_2) = 20,785 \times (1443,3 - 481,1) = 19999,3 \text{ J}$
- Chaleur échangée : $\Delta H = Q = \gamma \Delta U$ ou bien $\Delta H = Q = \Delta U - W = 19999,3 - 8000 = 27999,3 \text{ J}$
- Variation d'entropie : $\Delta S = nC_P \ln \frac{T_3}{T_2} = 29,1 \times \ln 3 = 31,97 \text{ J/K}$

Transformation 3 → 4 (adiabatique réversible)

- Travail : $W_{3 \rightarrow 4} = \Delta U = nC_V(T_4 - T_3) = 20,785 \times (1697,37 - 1443,3) = 5280,84 \text{ J}$
- Chaleur échangée : $Q = 0 \text{ J}$ (0.25*5= 1.25)
- Variation d'enthalpie : $\Delta H = \gamma \Delta U = 7396,67 \text{ J}$
- Variation d'entropie : $\Delta S = 0 \text{ J/K}$

Transformation 4 → 1 (isochore)

- Travail : $W = 0 \text{ J}$
- Variation d'énergie interne : $\Delta U = nC_V(T_1 - T_4) = 20,785 \times (481,1 - 1697,37) = -25280,17 \text{ J}$
- Chaleur échangée : $Q = \Delta U = -25280,17 \text{ J}$ (0.25*5= 1.25)
- Variation d'enthalpie : $\Delta H = \gamma \Delta U = -35392,24 \text{ J}$

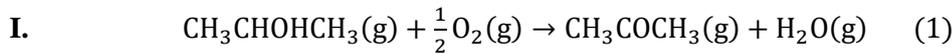
- Variation d'entropie : $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_1}{T_4} = 20,785 \times \ln \frac{481,1}{1697,37} = -26,20 \text{ J/K}$

Pour le cycle

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \sum \Delta U = 0 \text{ J} \quad (0.5)$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \sum \Delta S = 0 \text{ J/K}$$

Exercice 03 (8 Pts)



1. Calcul de la chaleur standard de réaction ΔH_R° à 298 K et calcul de ΔU

Calcul de ΔH_R° $\Delta H_R^\circ = \sum v_j \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) \quad (0.25)$

$$\Delta H_R^\circ = [-248 + (-242)] - [-320 + 1/2 \times 0] = -490 - (-320) = -170 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

Calcul de ΔU (variation d'énergie interne)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT \quad (0.25)$$

où $\Delta n_g = \sum v \text{ produits} - \sum v \text{ réactifs}$ pour les gaz (0.25) Donc, $\Delta n_g = 2 - 1,5 = 0,5$ moles (0.125)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT = -170 \text{ J} - 0,5 \times 8,314 \times 298 = -170 \text{ 000} - 1238 = -171,238 \text{ J} \approx -171,2 \text{ KJ} \quad (0.125)$$

2. Calcul de la variation standard d'entropie ΔS_R° et de la variation standard d'enthalpie libre ΔG_R° à 298 K

Calcul de ΔS_R° $\Delta S_R^\circ = \sum v_j S^\circ(\text{produits}) - \sum v_i S^\circ(\text{réactifs}) \quad (0.25)$

$$\Delta S_R^\circ = (250 + 189) - (280 + 0,5 \times 205) = 439 - (280 + 102,5) = 439 - 382,5 = 56,5 \text{ J/K} \quad (0.25)$$

Calcul de ΔG_R° $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \quad (0.25) = -170 \text{ 000} - 298 \times 56,5 = -170 \text{ 000} - 16 \text{ 837} = -186 \text{ 837 kJ} \approx -186,8 \text{ kJ} \quad (0.25)$

3. Calcul de ΔH_R° et ΔG_R° à 500 K : On applique la loi de Kirchhoff : $\Delta H_{RT}^\circ = \Delta H_{RT_0}^\circ + \Delta C_p \int dT$ (0.25)

Calcul de ΔC_p

$$\Delta C_p = \sum v_j C_p(\text{produits}) - \sum v_i C_p(\text{réactifs}) \quad (0.25) = (100 + 33) - (120 + 0,5 \times 29) = 133 - (120 + 14,5) = 133 - 134,5 = -1,5 \text{ J/k} \quad (0.25)$$

Calcul de $\Delta H_R(500 \text{ K})$

$$\Delta H_R(500) = \Delta H_R^\circ + \Delta C_p (T_1 - T_0) \quad (0.25) = -170 + \left(-\frac{1,5}{1000}\right) (500 - 298) = -170,303 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

Calcul de $\Delta S_R(500 \text{ K})$

$$\Delta S_R(500) = \Delta S_R^\circ(298) + \Delta C_p \ln \frac{500}{298} \quad (0.25) = 56,5 + \left(-\frac{1,5}{1000}\right) \times \ln(1,677) \approx 56,5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \quad (0.25)$$

Calcul de $\Delta G_R(500 \text{ K})$

$$\Delta G_R^\circ(500) = \Delta H_R(500) - T \Delta S_R(500) \quad (0.25) = -170,303 - 500 \times 56,5/1000 = -198,553 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

Conclusion : La réaction reste exothermique et spontanée à 500 K, avec ΔG_R encore plus négatif qu'à 298 K. (0.25)

