

Corrigé de l'examen de chimie II

Exercice 1

5,5 / 5,5

1- Pour vérifier l'ordre 1 de la réaction, il suffit de vérifier si k_1 et k_2 sont fixes en tout point des deux tableaux (à T_1 et T_2 respectivement). (0,5)

A partir de la loi de vitesse : $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-akt}$ avec $\alpha = 1$ et $[A] = [\text{Urée}]$ (0,25)

$$k = 1/t \ln [A]_0/[A]_t \quad (0,25)$$

2- à $T_1 = 334 \text{ K}$: $k_1 = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (0,5)

à $T_2 = 344 \text{ K}$: $k_2 = 6,37 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (0,5)

3- à $T_1 = 334 \text{ K}$: $t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 0,42 \cdot 10^5 \text{ min}$ (0,25)

4- à $T_1 = 334 \text{ K}$: $t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$ (0,25) avec $[A]_t = [A]_0 - 3/4[A]_0 = 1/4[A]_0$ (0,5)

$$t = \frac{1}{1,64 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{[A]_0}{1/4[A]_0} = 8,45 \cdot 10^4 \text{ min} \quad (0,5)$$

5- On applique la loi d'Arrhenius :

à T_1 : $k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1}$ (0,5)

à T_2 : $k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2}$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E_a = R \cdot \frac{\ln k_1/k_2}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 8,32 \cdot \frac{\ln 1,64/6,37}{\left(\frac{1}{344} - \frac{1}{334} \right)} = 129,62 \text{ KJ/mol} \quad (0,5)$$

Exercice 2

6/6

I-

1- L'alanine est un ampholyte. (0,5)

2- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{pK}_{a1} = 2,3$ (0,5)

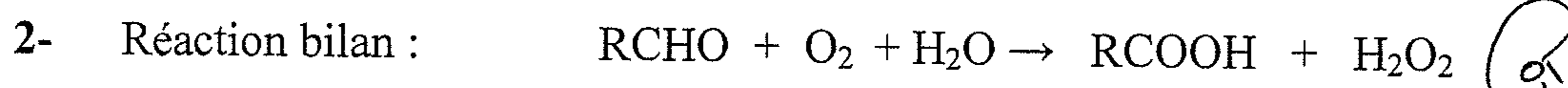
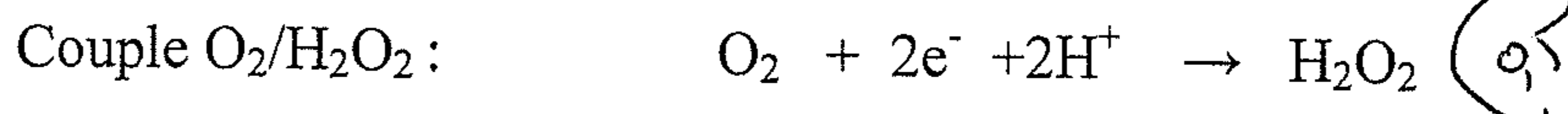
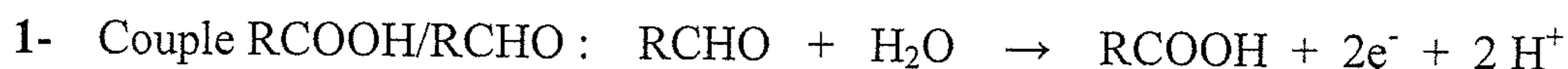
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2) \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $\text{pK}_{a2} = 9,9$ (0,5)

$$3- K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3 \text{O}^+]}{[\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COOH}]} \quad (0,5)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3 \text{O}^+]}{[\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^-]} \quad (0,5)$$

4- $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2} (2,3 + 9,9) = 6,1$ (0,5)

II-



3- $E_{O_2/H_2O_2} = E^0_{O_2/H_2O_2} + \frac{0,06}{2} \ln \frac{[O_2].[H^+]^2}{[H_2O_2]}$ (0,5)
 $= E^0_{O_2/H_2O_2} - 0,06.pH + 0,03.ln \frac{[O_2]}{[H_2O_2]}$

4- $E^0'_{(O_2/H_2O_2)} = E^0_{O_2/H_2O_2} - 0,06.pH = 0,69 - 0,06.7 = 0,27V$ (0,5)

Exercice 3 (8,5/8,5)

I-

a- Calcul des paramètres :

$P_1V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = nRT_1/P_1 = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 300}{2} = 12,3L$ (0,25)

V_2 s'obtiendra par la relation: $P_1V_1 = P_2V_2$ d'où $V_2 = V_1 \cdot \frac{P_1}{P_2} = 12,3(2/10) = 2,46L$ (0,25)

De plus : $T_1 = T_2 = 300K$ (transformation isotherme) (0,25)

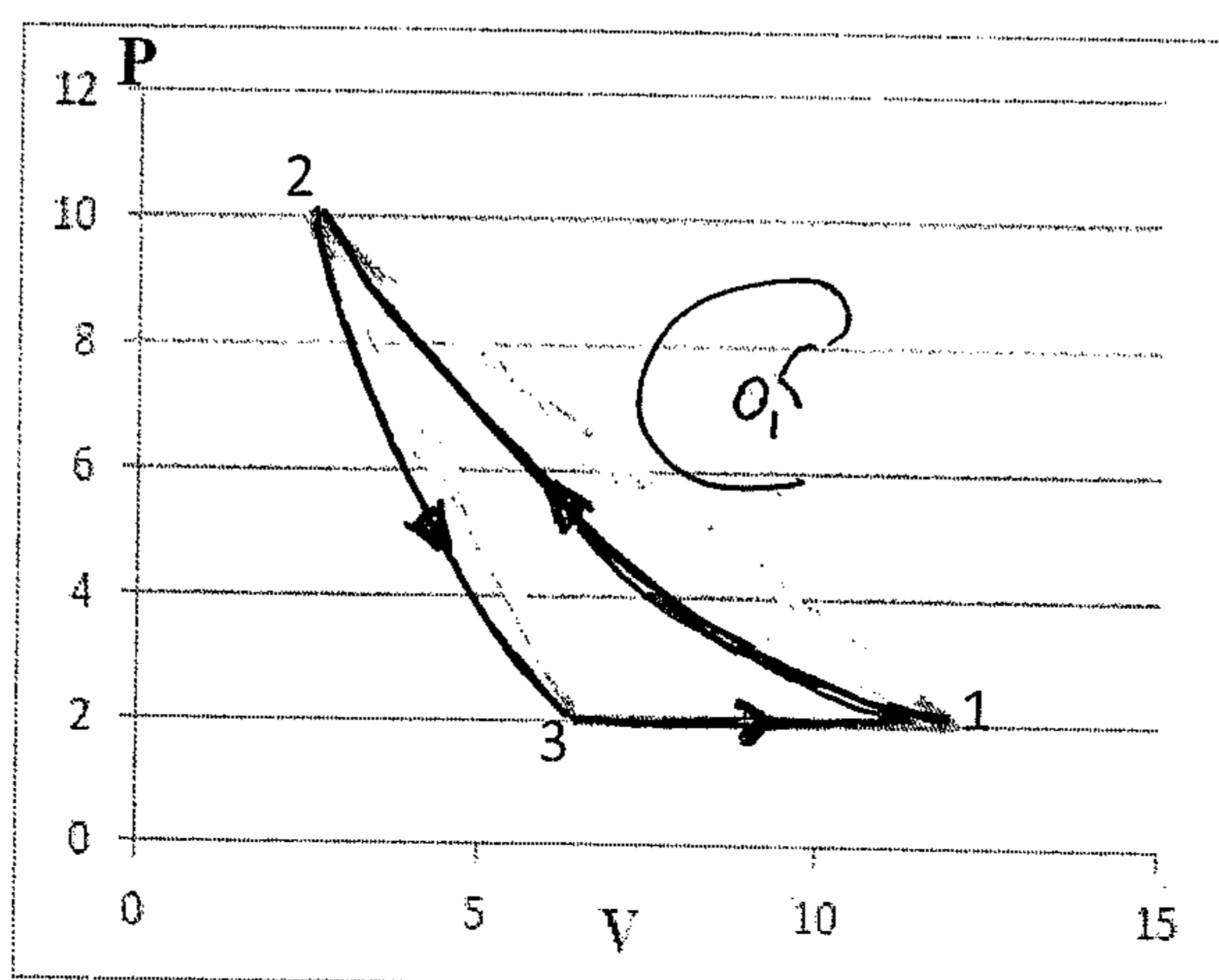
Pour déterminer V_3 , on applique la relation $P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma \rightarrow V_3 = V_2(P_2/P_3)^{1/\gamma}$ avec ($\gamma = C_p/C_v$)

$V_3 = 2,46(10/2)^{3/5} = 6,46L$. (0,25)

La température T_3 est obtenue en appliquant la relation relative aux gaz parfaits :

$P_3V_3 = nRT_3 \rightarrow T_3 = P_3V_3/nR = \frac{2 \cdot 6,46}{1 \cdot 0,082} = 157,6K$ (0,25)

b- Représenter le cycle de transformations sur un digramme de Clapeyron



c- Calcul des différentes grandeurs :

• Transformation isotherme 1→2

$\Delta U_{12} = 0$ de même pour l'enthalpie

$\Delta H_{12} = 0$ (puisque il n'y a pas de variation de température)

$\Delta U_{12} = 0 = Q_{12} + W_{12} \rightarrow Q_{12} = -W_{12}$

Or $W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = 1,8,32.300 \ln \frac{12,3}{2,46} = 4014,26 \text{ J.}$

Soit $Q_{12} = -W_{12} = -4014,26 \text{ J}$

• Transformation adiabatique 2→3

$Q_{23} = 0 \Rightarrow W_{23} = \Delta U_{23} = n C_v (T_3 - T_2)$ Soit $\Delta U_{23} = 1 \cdot 3/2 \cdot 8,32 (157,6 - 300) = -1776 \text{ J}$

$\Delta H = n C_p (T_3 - T_2)$ Soit $\Delta H_{23} = 1 \cdot 5/2 \cdot 8,32 (157,6 - 300) = -2960 \text{ J}$

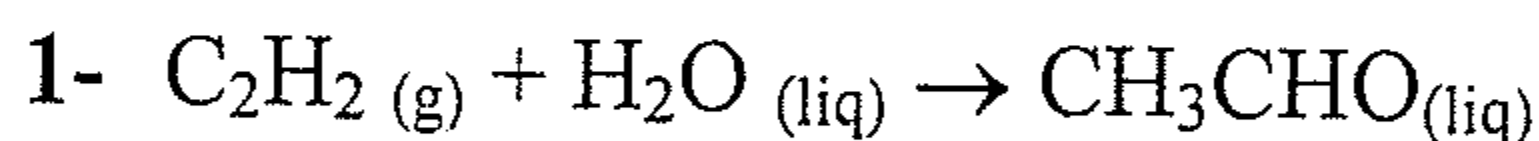
• Transformation isobare 3→1

$W_{31} = -P \Delta V = -P_1 (V_1 - V_3) = -2(12,3 - 6,46) = -11,68 \text{ L} \cdot \text{atm} = -1184 \text{ J}$

$\Delta U_{31} = -n C_v (T_1 - T_3) = 1 \cdot 3/2 \cdot 8,32 (300 - 157,6) = +1776 \text{ J}$

$Q_{31} = \Delta H_{31} = n C_p (T_1 - T_3) = 1 \cdot 5/2 \cdot 8,32 (300 - 157,6) = +2960 \text{ J}$

II- La réaction à considérer est :



$\Delta H_R = \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})) - \Delta H_f (\text{H}_2\text{O} (\text{liq})) - \Delta H_f (\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}))$ (1)

D'autre part: $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq}) + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} (\text{liq}), \Delta H'_R = -70 \text{ Kcal/mol.}$

Avec: $\Delta H'_R = \Delta H_f (\text{CH}_3\text{COOH} (\text{liq})) - \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})) = -70 \text{ Kcal/mol}$

D'où: $\Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})) = -116 + 70 = -46 \text{ Kcal/mol}$

En remplaçant dans (1): $\Delta H_R = -46 - 55 + 68 = -33 \text{ Kcal/mol}$

2- La réaction de formation de $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})$ est : $2\text{C} (\text{gr}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})$ (2)

3- $\Delta H_{R(2)} = \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO} (\text{liq})) = -46 \text{ Kcal/mol}$

$\Delta U_{R(2)} = \Delta H_{R(2)} - \Delta n \cdot RT$ avec $\Delta n = 0 - 0,5 - 2 = -2,5$

$\Delta U_{R(2)} = -46 + 2,5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 293 = -44,51 \text{ Kcal/mol}$