

## EXAMEN DE CHIMIE 2

### Exercice 1 (9 pts)

L'état initial (A) d'une mole d'un gaz parfait est caractérisé par :  $P_A = 2.10^5$  Pa et  $V_A = 14$  litres. On fait subir à ce gaz successivement:

- 1- Un réchauffement isobare de l'état A vers l'état B ( $P_B, V_B, T_B$ ) qui double son volume ( $V_B = 2 V_A$ ).
- 2 - Une compression isotherme de l'état B vers l'état C qui le ramène à son volume initial ( $V_C = V_A$ ).
- 3- Un refroidissement isochore de l'état C vers l'état A.

1/ Déterminer la température à laquelle se fait la compression isotherme. En déduire la pression maximale atteinte à la fin de cette transformation.

2/ Représenter le cycle de transformation sur un diagramme de Clapeyron.

3/ Calculer le travail (W), la quantité de chaleur (Q), l'énergie interne ( $\Delta U$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) échangés par le système au cours de chaque transformation et au cours du cycle.

On donne les valeurs suivantes :  $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $C_p = 20,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $C_p - C_v = R$

### Exercice 2 (7 pts)

On considère la formation de l'éthanol à l'état liquide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$ ), sous une pression de 1 bar.

- 1/ Ecrire la réaction de formation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$  à 298 K, à partir de ses constituants.
- 2/ Calculer l'enthalpie standard de vaporisation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$ .
- 3/ Calculer l'énergie de rupture (dissociation) de la liaison OH.
- 4/ Calculer l'enthalpie standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$  à la température  $T = 350$  K, en supposant que les  $C_p^\circ$  sont constants dans le domaine de température entre 298 K et 350 K.

On donne en  $\text{KJ.mol}^{-1}$  :  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}) = -278$  ;  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}) = -239,5$  ;  $\Delta H_{sub}^\circ(\text{C}_{(s)}) = 714$

Constituant	C-C	H-H	O-O	C-O	C-H
$\Delta H_f^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$	- 347	- 436	- 98	- 351	- 414

On donne les  $C_p^\circ$  en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  :

Constituant	$\text{C}_{(s)}$	$\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(liq)}$
$C_p^\circ(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	8,51	28,83	29,12	112,3

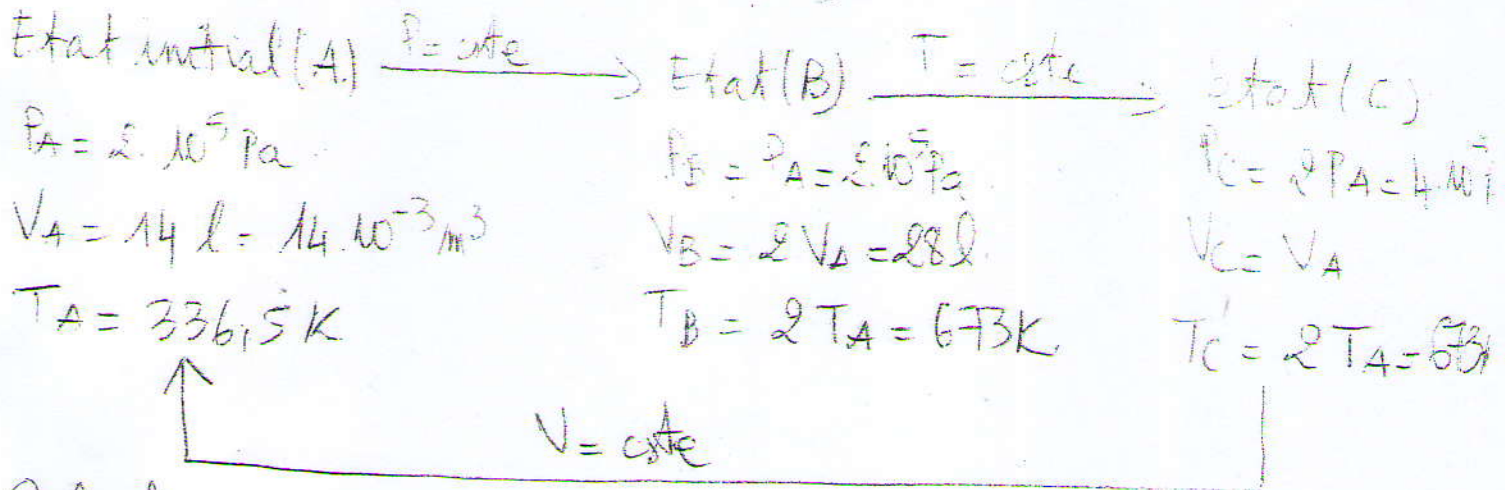
### Exercice 3 (4 pts)

Un calorimètre de capacité calorifique  $C = 150 \text{ J/K}$  contient une masse  $m_1 = 200 \text{ g}$  d'eau à la température initiale  $T_1 = 70^\circ\text{C}$ . On y place un glaçon de masse  $m_2 = 80 \text{ g}$  sortant du congélateur à la température  $T_2 = -23^\circ\text{C}$ . Déterminer la température d'équilibre du système. On suppose que le glaçon fond dans sa totalité.

On donne :  $C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(liq)})} = 4200 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  ;  $C_{p(\text{H}_2\text{O}_{(s)})} = 2100 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  ;  $L_{fus} = 3,34.10^5 \text{ J/Kg}$ .  
 $T_{fus}(\text{eau}) = 0^\circ\text{C}$ .



Corrigé de l'exercice 4 (2 pts)



Calculs:

1°/  $P_A V_A = n R T_A \Rightarrow T_A = 336,5 \text{ K}$  (0,25)

$P_B V_B = n R T_B \Rightarrow T_B = \frac{P_A \cdot 2V_A}{R} = 2T_A = 673 \text{ K}$  (0,25)

$P_A V_A = n R T_A$  et  $P_C V_C = n R T_C \Rightarrow P_C = \frac{T_C \cdot P_A}{T_A}$  (0,25)  
 $P_C = 2P_A = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (0,25)

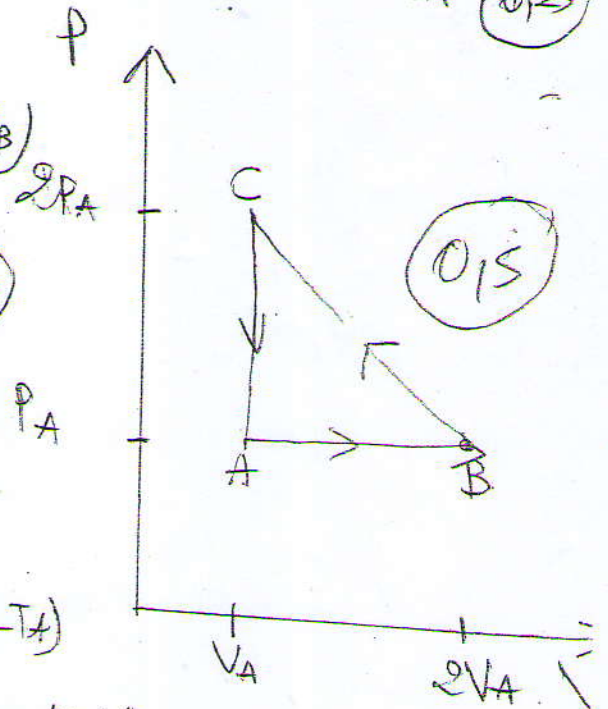
2°/ I) travail (A  $\rightarrow$  B) =  $P = \text{cte}$  ( $P_A = P_B$ ) (0,25)

a/  $W_{AB} = \int -P dV = -P_A (V_B - V_A)$  (0,25)  
 $= 2 \cdot 10^5 (28 \cdot 10^{-3} - 14 \cdot 10^{-3})$  (0,25)

$W_{AB} = -2800 \text{ J/mol}$  (0,25)

b/  $Q_{AB} = \int C_p dT \Rightarrow Q_{AB} = Q_p = C_p (T_B - T_A)$  (0,25)  
 $= C_p (2T_A - T_A); Q_{AB} = 7082,85 \text{ J/mol}$  (0,25)

c/  $\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 4282 \text{ J/mol}$  (0,25)





$$\Delta H_{AB} = Q_p = Q_{AB} = 7032,95 \text{ J/mol} = 7033 \text{ J/mol} \quad (0,25)$$

$$e/ \frac{dS}{T} = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_A}^{T_B} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_{AB} = 14,4186 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 14,42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

II) transf (B  $\rightarrow$  C):  $T = \text{cte}$   $T_B = T_C$

$$a/ W_{BC} = \int -P dV \Rightarrow W_{BC} = -nRT_B \ln \frac{V_C}{V_B} \quad (0,25)$$

$$W_{BC} = RT_B \ln 2 = 3884,1 \text{ J/mol} \quad (0,25)$$

$$b/ Q_{BC} = ? \quad \Delta U_{BC} = 0 \Rightarrow Q_{BC} + W_{BC} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = -W_{BC} \quad ; \quad Q_{BC} = -3884,1 \text{ J/mol} \quad (0,25)$$

$$c/ \Delta U_{BC} = n C_V dT = 0 \quad (0,25)$$

$$d/ \Delta H_{BC} = n C_p dT = 0 \quad (0,25)$$

$$e/ \Delta S_{BC} = \frac{\Delta Q_{BC}}{T} = -5,82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

III) transf (C  $\rightarrow$  A):  $N = \text{cte}$  ( $N_A = N_C$ )

$$a/ dQ_{CA} = C_V dT \quad (0,25) \quad ; \quad C_p - C_V = R \Rightarrow C_V = 12,458 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$Q_{CA} = C_V (T_A - T_C) = -4233,17 \text{ J/mol} \approx -4233 \text{ J/mol} \quad (0,25)$$

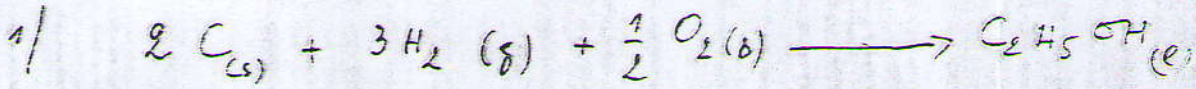
$$b/ \delta W_{CA} = -P dV = 0 \quad ; \quad W_{CA} = 0 \quad (0,25)$$

$$c/ \Delta H_{CA} = Q_{CA} + W_{CA} = Q_{CA} = -4233 \text{ J/mol} \quad (0,25)$$

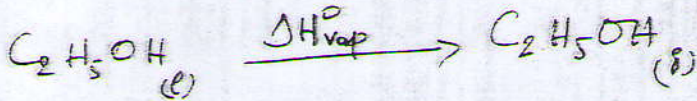
$$d/ \Delta U_{CA} = n C_V \Delta T = C_p (T_A - T_C) = -7032,95 \approx -7033$$



Exercice 2. une molécule de  $C_2H_5OH$  contient 2 C, 6 H et 1 O



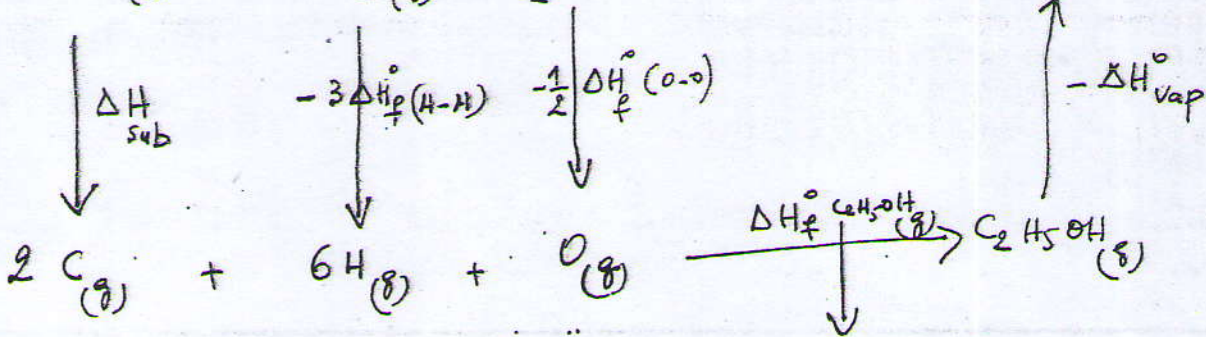
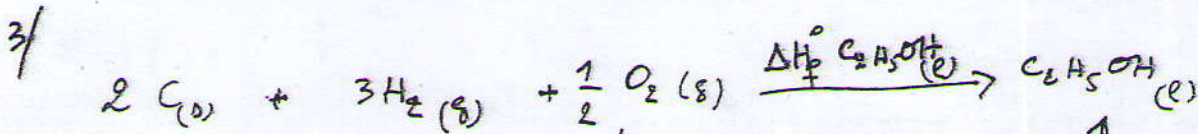
2/ la réaction de vaporisation s'écrit :



avec :  $\Delta H_{vap}^\circ = \Delta H_f^\circ (C_2H_5OH_{(g)}) - \Delta H_f^\circ (C_2H_5OH_{(l)})$

A.N :  $\Delta H_{vap}^\circ (C_2H_5OH) = (-239,5) - (-278) = + 38,5 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H^\circ (C_2H_5OH_{(l)}) = + 38,5 \text{ KJ/mol}$



$= 5 \Delta H_f^\circ (C-H) + \Delta H_f^\circ (C-C) + \Delta H_f^\circ (C-O) + \Delta H_f^\circ (O-H)$   
 5 liaisons C-H    1 liaison C-C    1 liaison C-O    1 liaison O-H

$\Sigma$  de tous les  $\Delta H_f^\circ = 0$

$- 3 \Delta H_f^\circ (H-H) + 2 \Delta H_{sub}^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (O-O) + 5 \Delta H_f^\circ (C-H) + \Delta H_f^\circ (C-C) + \Delta H_f^\circ (C-O) + \Delta H_f^\circ (O-H)$   
 $- \Delta H_{vap}^\circ (C_2H_5OH) - \Delta H_f^\circ (C_2H_5OH_{(l)}) = 0$

avec  $\Delta H_f^\circ (O-H) = - \Delta H_{rup}^\circ (O-H)$



$$-\Delta H_f^\circ(\text{O-H}) = \Delta H_{\text{rep}}^\circ(\text{O-H}) = -3\Delta H_f^\circ(\text{H-H}) + 2\Delta H_{\text{ab}}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(\text{O-O}) + 5\Delta H_f^\circ(\text{C-H}) + \Delta H_f^\circ(\text{C-C}) + \Delta H_f^\circ(\text{C-C}) - \Delta H_{\text{vap}}^\circ - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}))$$

A.N :

$$\Delta H_{\text{rep}}^\circ(\text{O-H}) = +456,5 \text{ kJ/mol}$$

4/ D'après la loi de Kirchoff :

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta(nC_p^\circ) dT$$

avec  $\Delta(nC_p^\circ) = \sum (n_i C_{p,i}^\circ)_{\text{prod}} - \sum (n_i C_{p,i}^\circ)_{\text{reactifs}}$   
 Les  $C_p^\circ$  étant constant dans l'intervalle  $[T_0 - T] \Rightarrow$

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \Delta(nC_p^\circ) \int_{T_0}^T dT$$

calculons  $\Delta(nC_p^\circ)$ .

$$\Delta(nC_p^\circ) = [C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}))] - [2C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) + 3C_p^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \frac{1}{2}C_p^\circ(\text{O}_2)]$$

A.N :  $\Delta(nC_p^\circ) = -5,92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

calculons  $\Delta H^\circ(T)$  de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  à  $T = 350 \text{ K}$ .

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) - 5,92 \int_{T_0}^T dT = \Delta H^\circ(T_0) - 5,92(T - T_0)$$

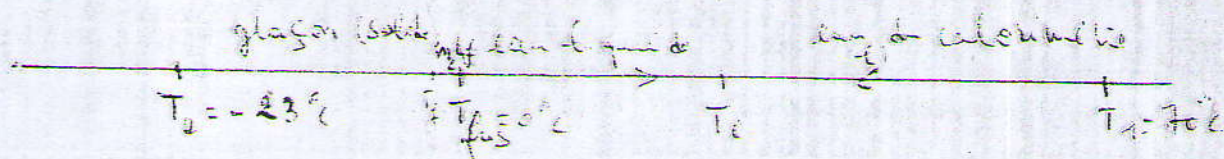
A.N :  $\Delta H^\circ(T) = -278 - 5,92(350 - 298)$

$$\Delta H^\circ(T) = -278,3 \text{ kJ/mol}$$



## Exercice n° 3 (4 points)

On suppose que le glaçon fond dans sa totalité :



Soit  $Q_1$  la chaleur cédée par l'eau et le calorimètre :

$$Q_1 = (m_1 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} + C) \cdot (T_e - T_1) \quad (1)$$

Soit  $Q_2$  la chaleur captée par le bloc de glace :

$$Q_2 = m_2 \cdot c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{s})} \cdot (0 - T_2) + m_2 L_{\text{fusion}} + m_2 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} \cdot (T_e - 0) \quad (2)$$

Le système (eau + glace + calorimètre) est isolé :

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (0,5)$$

$$(m_1 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} + C) \cdot (T_e - T_1) + m_2 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{s})} (0 - T_2) + m_2 L_{\text{fusion}} + m_2 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} \cdot (T_e - 0) = 0 \quad (0,5)$$

$$\text{Soit: } T_e = \frac{(m_1 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} + C) T_1 + m_2 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{s})} \cdot T_2 - m_2 L_{\text{fusion}}}{m_1 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} + m_2 c_{p(\text{H}_2\text{O}, \text{e})} + C}$$

$$T_e = 29,2^\circ\text{C} \quad (1)$$