

**EXAMEN DE REMPLACEMENT DE CHIMIE 2**

**EXERCICE N° 01**

On considère du gaz hydrogène (gaz parfait) à l'état (1) défini par

$$T_1 = 25^\circ\text{C} \quad P_1 = 1 \text{ atm} \quad V_1 = 50 \text{ litres}$$

Portant de cet état, on effectue une succession de transformations réversibles :

- Compression adiabatique jusqu'à  $T_2 = 125^\circ\text{C}$
- Refroidissement isobare jusqu'à  $T_3 = 75^\circ\text{C}$
- Refroidissement isochore jusqu'à  $T_4 = T_1$
- détente isotherme jusqu'à l'état (1).

- 1- Calculer, en mole, la quantité de gaz.
- 2- Déterminer les coordonnées P, V et T de chaque état.
- 3- Calculer en joule, et pour chaque étape, et pour tout le cycle 12341, le travail et la chaleur mis en jeu, ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie et d'entropie du gaz (on donne  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $\gamma = 1,4$ )).

**EXERCICE N° 02**

Le chauffage de 5 Kg d'aluminium de 298 K à 1000 K à pression constante nécessite la combustion de 4 moles d'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) gazeux à 1 atm et 298 K:

- 1- Calculer la chaleur mise en jeu lors du chauffage de l'aluminium.
- 2- Déduire l'enthalpie de combustion de l'acétylène gazeux.
- 3- Déterminer l'enthalpie de formation de l'acétylène gazeux.
- 4- Calculer l'énergie de formation de la liaison  $\text{C} \equiv \text{C}$ .

Données :  $\Delta H_{\text{Fusion}}(\text{Al}) = 91,1 \text{ Kcal / kg}$  à  $T_f = 933 \text{ K}$ .

$$C_p(\text{Al (s)}) = 220 \text{ Cal/Kg.K}, \quad c_p(\text{Al (liq)}) = 260 \text{ Cal/Kg.K};$$

$$\Delta H_{\text{F}}(\text{CO}_2) = -94 \text{ Kcal / mol}, \quad \Delta H_{\text{F}}(\text{H}_2\text{O (liq)}) = -68 \text{ Kcal / mol};$$

$$\Delta H_{\text{F}}(\text{H-H}) = -104 \text{ Kcal / mol}; \quad \Delta H_{\text{F}}(\text{C-H}) = -98 \text{ Kcal / mol};$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}) = 171 \text{ Kcal / mol}$$

**EXERCICE N° 03**

Soit l'équilibre suivant sous  $P = 1.0 \text{ atm}$  et  $T = 298$  :

$$2\text{CO(g)} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)}$$

- 1- Suivant quel sens (1 ou 2) évoluera la réaction si on augmente la température. Justifiez votre réponse ?
- 2- Suivant quel sens (1 ou 2) évoluera la réaction si on augmente la pression. Justifiez votre réponse ?
- 3- Donnez l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$ .

Données:  $\Delta H_{\text{F}} \text{CO(g)} = -26,4 \text{ Kcal / mole}$ ,  $\Delta H_{\text{F}} \text{CO}_2\text{(g)} = -94,5 \text{ Kcal / mole}$

Bonne chance.



CORRIGE DE L'EXAMEN (2017/2018)  
DE REMPLACEMENT DE CHIMIE 02

EXERCICE N°1 (10 points)

1)  $n = \frac{PV_1}{RT_1} = \frac{1,0 \text{ atm} \times 50 \text{ l}}{0,082 \times 298} = 2,04 \text{ mole.}$

2) Calcul des coordonnées  $P, V, T$  de chaque état.

Etape 1  $\rightarrow$  2 adiabatique.

$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow V_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_1$  (0,25)  $V_2 = 24,2 \text{ l}$  (0,25)

$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \cdot P_1$  (0,25)  $P_2 = 2,76 \text{ atm}$  (0,25)

Etape 2  $\rightarrow$  3 isobare:  $P_2 = P_3 = 2,76 \text{ atm}$

$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow V_3 = \left(\frac{T_3}{T_2}\right) V_2$  (0,25)  $V_3 = 21,16 \text{ l}$  (0,25)

Etape 4  $\rightarrow$  1 isotherme  $T_4 = T_1 = 298 \text{ K}$

$P_4 V_4 = P_1 V_1 \Rightarrow P_4 = \left(\frac{V_1}{V_4}\right) P_1$  (0,25)  $P_4 = 2,36 \text{ atm}$  (0,25)

3) Calcul des Energies  $W, Q, \Delta U, \Delta H$  et  $\Delta S$ .

Point $\rightarrow$ Etat	1	2	3	4
P (atm)	1,0	2,76	2,76	2,36
V (l)	50,0	24,2	21,16	24,16
T (K)	298	398	348	298

Etape 1  $\rightarrow$  2 adiabatique  $\gamma = 1,4$

$W_1^2 = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$  ou bien  $W_1^2 = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$   $W_1^2 = +4155$  (0,25)

$Q_1^2 = 0$  donc  $\Delta U_1^2 = W_1^2$   $\Delta U_1^2 = +4155 \text{ joule}$  (0,25)

$\Delta H_1^2 = nC_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_1^2$  (0,25)  $\Delta H_1^2 = +5817 \text{ joule}$  (0,25)

$\Delta S_1^2 = 0$  (0,25)

Etape 2  $\rightarrow$  3  $P_2 = P_3 = 2,76 \text{ atm}$

$W_2^3 = -P_2(V_3 - V_2) = +nR(T_2 - T_3)$  (0,25)

$W_2^3 = 831,0 \text{ joule}$  (0,25)



$$Q_2^3 = nC_p(T_3 - T_2) = n\left(\frac{\gamma R}{\gamma - 1}\right)(T_3 - T_2) \Rightarrow \boxed{Q_2^3 = -2908,5 \text{ J}} \quad (0,25)$$

$$\Delta U_2^3 = W_2^3 + Q_2^3 \dots \quad (0,25) \quad \Delta U_2^3 = -2077,5 \text{ joule} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_2^3 = Q_2^3 = Q_p \dots \quad (0,25) \quad \Delta H_2^3 = -2908,5 \text{ joule} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_2^3 = nC_p \ln \frac{T_3}{T_2} \quad (0,25) \quad \Delta S_2^3 = -7,81 \frac{\text{joule}}{\text{K}} \quad (0,25)$$

\* Etape 3  $\rightarrow$  4  $V_3 = V_4 = 21,16$  litre hauteur

$$W_3^4 = 0 \quad (0,25) \text{ donc } \Delta U_3^4 = Q_3^4 \dots$$

$$\Delta U_3^4 = n\left(\frac{R}{\gamma - 1}\right)(T_4 - T_3) \quad (0,25) \quad \Delta U_3^4 = -2077,5 \text{ joule} \quad (0,25)$$

$$Q_3^4 = -2077,5 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_3^4 = -2908,5 \text{ J} \dots \quad (0,25)$$

$$\Delta H_3^4 = \gamma \Delta U_3^4$$

$$\Delta S_3^4 = -6,44 \text{ J/K} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_3^4 = nC_v \ln \frac{T_4}{T_3} \quad (0,25)$$

\* Etape 4  $\rightarrow$  1 isotherme  $T_4 = T_1 = 298 \text{ K}$

$$W_4^1 = +nRT \ln \frac{V_4}{V_1} \quad (0,25) \quad W_4^1 = -4259 \text{ joule} \quad (0,25)$$

$$Q_4^1 = -W_4^1 \dots$$

$$Q_4^1 = +4259 \text{ J} \dots \quad (0,25)$$

$$\Delta U_4^1 = 0 \quad (0,25)$$

$$\Delta H_4^1 = 0 \quad (0,25)$$

$$\Delta S_4^1 = +14,29 \text{ J/K} \quad (0,25)$$

$$\Delta S_4^1 = \frac{Q_4^1}{T_1} = nR \ln \frac{V_1}{V_4} \quad (0,25)$$

14] Verifier le 1er principe (d'equivalence):  $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$

$$W_{\text{cycle}} = W_1^2 + W_2^3 + W_3^4 + W_4^1$$

$$= 4155 + 831 + 0 - 4259 = +727 \text{ joule} \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_1^2 + Q_2^3 + Q_3^4 + Q_4^1$$

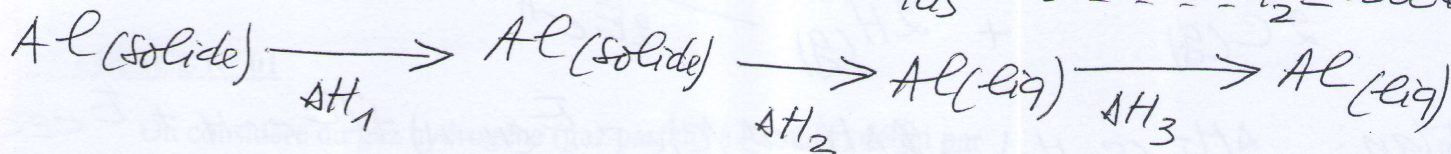
$$= 0 - 2908,5 - 2077,5 + 4259 = -727 \text{ joule} \quad (0,25)$$

donc  $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} = 727$  est verifie  $(0,25)$



1) Calcul de la chaleur mise en jeu, lors du chauffage à  $P = \text{constante}$  ( $Q_p = \Delta H$ ) de Al.

$T_1 = 298 \text{ K}$        $T_{\text{fus}} = 933 \text{ K} \rightarrow T_{\text{fus}} = 933 \text{ K} \dots T_2 = 1000 \text{ K}$



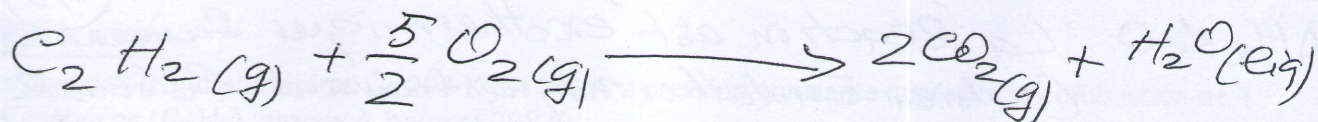
$\Delta H_1 = m C_p(\text{Al})_s (T_{\text{fus}} - T_1)$  (0,25)       $\Delta H_1 = +698,5 \text{ Kcal}$  (0,25)

$\Delta H_2 = m \Delta H_{\text{fus}}$  (0,25)       $\Delta H_2 = +455,5 \text{ Kcal}$  (0,25)

$\Delta H_3 = m C_p(\text{Al})_{\text{liq}} (T_2 - T_{\text{fus}})$  (0,25)       $\Delta H_3 = +87,1 \text{ Kcal}$  (0,25)

$\Delta H_{\text{fusion}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$        $\Delta H = 1241,1 \text{ Kcal}$  (0,5)

2) Calcul de  $\Delta H$  de Combustion de  $\text{C}_2\text{H}_2$  gaz

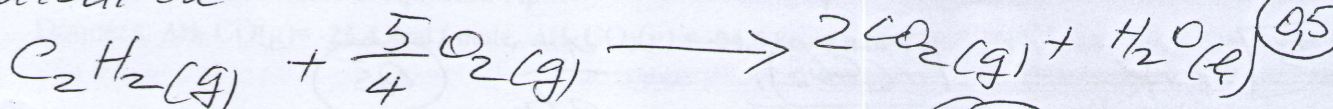


NB: le chauffage de l'Aluminium de  $T_1 = 298 \text{ K}$  jusqu'à  $T_2 = 1000 \text{ K}$ , nécessite la combustion à  $T_1 = 298 \text{ K}$  de 4 mole de  $\text{C}_2\text{H}_2$  qui libèrent une quantité de chaleur qui est égale à 1241,10 Kcal

donc  $\Delta H(\text{combustion})_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{4 \text{ mole}} = \frac{-1241,1 \text{ Kcal}}{4 \text{ mole}}$

$\Delta H_{\text{comb}}_{\text{C}_2\text{H}_2} = -310,3 \text{ Kcal/mole}$  (0,5)

3) Calcul de l' $\Delta H$  de Formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$



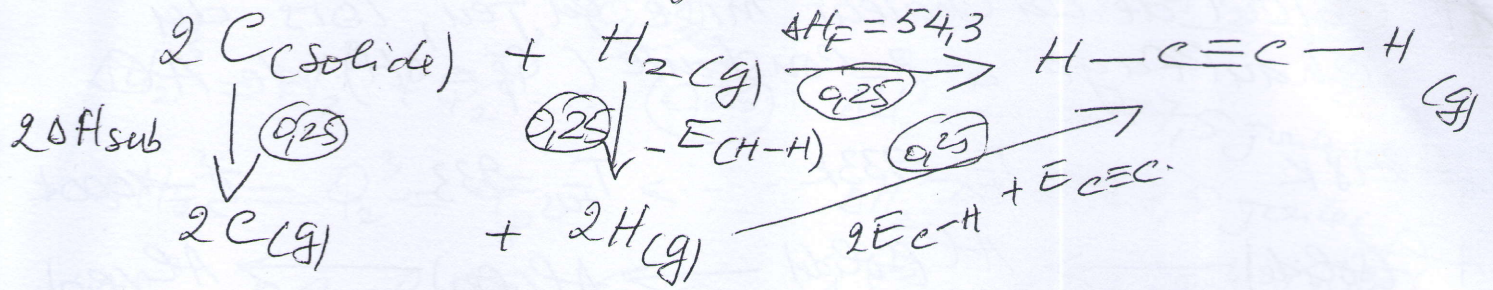
on applique la loi de Hess (0,5)

$\Delta H_{\text{comb}}_{\text{C}_2\text{H}_2} = [2\Delta H_f(\text{CO}_2)_g + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}] - [\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2) + \frac{5}{4}\Delta H_f(\text{O}_2)]$   
 $-310,3 \text{ Kcal} = [2(-94) + (-68)] - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2) + 0$

$\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2) = +54,3 \text{ Kcal/mole}$  (0,5)



#### [4] calcul de l'Énergie de la Liaison $C \equiv C$

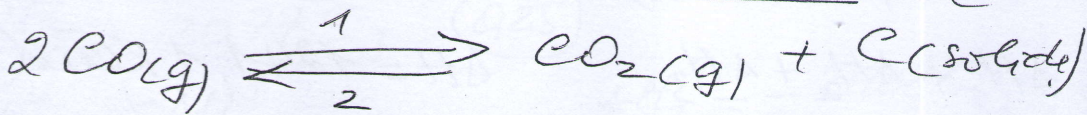


Bilan:  $\Delta H_f(C_2H_2) = 2\Delta H_{sub}(C)_s - E_{CH-H} + 2E_{C-H} + E_{C \equiv C}$

$$E_{C \equiv C} = \Delta H_f(C_2H_2) - 2\Delta H_{sub}(C)_s + E_{H-H} - 2E_{C-H} \quad (0,5)$$

$$E_{C \equiv C} = -195,7 \text{ kcal/mole} \quad (0,5)$$

#### EXERCICE N° 3 (4 Points)



[2]  $\Delta H_2 = \Delta H_f(CO_2) - 2\Delta H_f(CO) \quad (0,5) \quad \Delta H_2 = -41,25 \text{ kJ} \quad (0,5)$

$\Delta H_R < 0$  La réaction est exothermique suivant le sens 1 (cubien Endothermique suivant le sens 2).  $(0,5)$

DEF: Une augmentation de la température déplac. l'équilibre dans le sens Endothermique (2)  $(0,5)$

Reponse: Si on augmente la température jusqu'à  $T_2 > 298$  l'équilibre se déplacerait suivant le SENS 2

[2] DEF: Une augmentation de la pression  $(0,5)$  déplacerait l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de mole de gaz. c'est-à-dire le sens 1. (2 mole  $\rightarrow$  1 mole)  $(0,5)$

Reponse: Si on augmente la pression, l'équilibre se déplacerait suivant le SENS 1  $(0,5)$

[3]  $K_p = \frac{P(CO_2)}{P^2(CO)} \quad \frac{1}{atm} \quad (0,5)$