

## Examen de Rattrapage - Chimie 2

### Exercice 1 (09 points)

Une mole d'un gaz parfait, initialement à l'état 1 ( $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et  $V_1 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ), subit un cycle de trois transformations réversibles successives suivantes :

- Un échauffement isobare qui double son volume de l'état 1 à l'état 2 ( $V_2 = 2V_1$ ).
- Une compression isotherme de l'état 2 à l'état 3.
- Un refroidissement isochore de l'état 3 à l'état 1.

1. Calculer les paramètres ( $P$ ,  $V$  et  $T$ ) des trois états (1, 2 et 3).

2. Représenter le cycle des transformations dans le diagramme de Clapeyron ( $P$ ,  $V$ ).

3. Calculer (en Joule) les grandeurs  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour chaque transformation et pour l'ensemble du cycle.

Données :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,66$ .

### Exercice 2 (06 points)

Un calorimètre et ses accessoires possèdent une capacité calorifique  $C$ .

1. Le calorimètre contenant une masse  $m_1 = 95 \text{ g}$  d'eau à la température  $\theta_1 = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , on lui ajoute une masse  $m_2 = 71 \text{ g}$  d'eau à la température  $\theta_2 = 50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Après quelques instants, la température d'équilibre observée est  $\theta_{eq} = 31,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

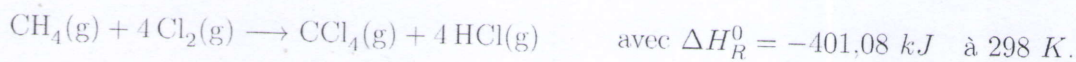
Calculer la valeur de la capacité thermique  $C$  du calorimètre. En déduire la masse en eau  $\mu$  équivalente au calorimètre.

2. Le même calorimètre contient maintenant  $m_3 = 100 \text{ g}$  d'eau à  $\theta_3 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ . On y plonge un glaçon de masse  $m_4 = 10 \text{ g}$  qui sort d'un congélateur à  $\theta_4 = -25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Déterminer la température d'équilibre  $\theta_{eq}$  sachant que la glace fond totalement ( $\theta_{eq} > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Données : Chaleur massique de l'eau liquide :  $c_e = 4,185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Chaleur massique de la glace :  $c_g = 2,09 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Chaleur latente de fusion de la glace :  $L_f = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

### Exercice 3 (05 points)

Il est possible d'obtenir du tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) à partir du méthane et du chlore selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à  $650 \text{ K}$ .

2. Calculer l'enthalpie standard molaire de formation de  $\text{CCl}_4(\text{g})$  à  $298 \text{ K}$ .

3. En déduire l'énergie de la liaison  $\text{C}-\text{Cl}$ .

Données : Les capacités calorifiques molaires  $c_p$  (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) à  $T=298\text{K}$  pour  $\text{CH}_4(\text{g})$ ;  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ;  $\text{CCl}_4(\text{g})$  et  $\text{HCl}(\text{g})$  sont respectivement égales à 35,71; 33,93; 83,51 et 29,12.

$\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{HCl}(\text{g})) = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$\Delta H_{sub}^0(\text{Cl}_2(\text{g})) = 716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{diss}^0(\text{Cl}_2(\text{g})) = 242,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

# Corrigé de l'examen de Rattrapage - 2018/2019 - Chimie 2

## Exercice 1 (09 points)

### 1. Les paramètres (P, V et T)

- **État 1** : D'après loi des gaz parfaits  $P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$  (0,25)

$$T_1 = \frac{2 \cdot 10^5 \times 1,4 \cdot 10^{-2}}{1 \times 8,314} \Rightarrow T_1 = 336,781 \text{ K} \quad (0,25)$$

- **État 2** : La transformation 1  $\rightarrow$  2 est isobare  $\Rightarrow P_2 = P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (0,25)

$$V_2 = 2V_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (0,25)$$

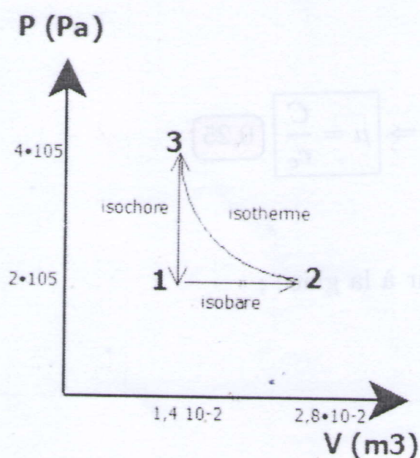
$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 673,563 \text{ K} \quad (0,25)$$

- **État 3** : La transformation 2  $\rightarrow$  3 est isotherme  $\Rightarrow T_3 = T_2 = 673,563 \text{ K}$  (0,25)

$$\text{La transformation 2} \rightarrow \text{3 est isochore} \Rightarrow V_3 = V_1 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (0,25)$$

$$P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (0,25)$$

### 2. Diagramme de Clapeyron



(1)

### 3. Calcul de $W$ , $Q$ , $\Delta U$ et $\Delta H$

- Transformation réversible isobare 1  $\rightarrow$  2 :

$$W_{12} = -P_1(V_2 - V_1) = -P_1 V_1 = -2800 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$Q_{12} = Q_p = \frac{\gamma(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1} = 7042,424 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} \text{ (premier principe de la thermodynamique)} \Rightarrow \Delta U_{12} = 4242,424 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$\Delta H_{12} = Q_p = 7042,424 \text{ J} \quad (0,25)$$

- Transformation réversible isotherme 2  $\rightarrow$  3 :

$$\Delta U_{23} = 0 \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{23} = 0 \quad (0,25)$$

$$W_{23} = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = -P_2 V_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = 3881,624 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$Q_{23} = \Delta U_{23} - W_{23} = -W_{23} = -3881,624 \text{ J} \quad (0,25)$$

- Transformation réversible isochore 3  $\rightarrow$  1 :

$$W_{31} = 0 \quad (0,25)$$

$$Q_{31} = Q_v = \frac{P_1 V_1 - P_3 V_3}{\gamma - 1} = \frac{-P_1 V_1}{\gamma - 1} = -4242,424 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$\Delta U_{31} = Q_v = -4242,424 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{31} = \gamma \Delta U_{31} = -7042,424 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

- Cycle :

$$W_{\text{cycle}} = \Sigma W = W_{12} + W_{23} + W_{31} = 1081,624 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$Q_{\text{cycle}} = \Sigma Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = -1081,624 \text{ J} \quad (0,25 \times 2)$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0 \quad (0,25)$$

## Exercice 2 (06 points)

### 1. Capacité calorifique C du calorimètre

Le calorimètre et l'eau de masse  $m_1$  ( $20^\circ\text{C}$ ) reçoivent de la chaleur :  $Q_{\text{reçue}} = Q_{\text{calorimètre}} + Q_{\text{eau}(m_1)} \quad (0,25)$

$$Q_{\text{calorimètre}} = C(\theta_{\text{eq}} - \theta_1) \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{eau}(m_1)} = m_1 c_e (\theta_{\text{eq}} - \theta_1) \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{reçue}} = (C + m_1 c_e)(\theta_{\text{eq}} - \theta_1) \quad (0,25)$$

L'eau de masse  $m_2$  ( $50^\circ\text{C}$ ) cède de la chaleur :  $Q_{\text{cédée}} = Q_{\text{eau}(m_2)} = m_2 c_e (\theta_{\text{eq}} - \theta_2) \quad (0,25)$

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = 0 \quad (0,25)$$

$$(C + m_1 c_e)(\theta_{\text{eq}} - \theta_1) + m_2 c_e (\theta_{\text{eq}} - \theta_2) = 0 \quad (0,25)$$

$$C = \frac{m_2 c_e (\theta_2 - \theta_{\text{eq}})}{\theta_{\text{eq}} - \theta_1} - m_1 c_e \quad (0,25)$$

$$C = 94,14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

La masse en eau équivalente au calorimètre :  $C = \mu \cdot c_e \Rightarrow \mu = \frac{C}{c_e} \quad (0,25)$

$$\mu = \frac{94,14}{4,185} \Rightarrow \mu = 22,49 \text{ g} \quad (0,25)$$

### 2. La température d'équilibre

Le calorimètre et l'eau de masse  $m_3$  ( $15^\circ\text{C}$ ) cèdent de la chaleur à la glace :

$$Q_{\text{cédée}} = Q_{\text{calorimètre}} + Q_{\text{eau}(m_3)} \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{calorimètre}} = C(\theta_{\text{eq}} - \theta_3) \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{eau}(m_3)} = m_3 c_e (\theta_{\text{eq}} - \theta_3) \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{cédée}} = (C + m_3 c_e)(\theta_{\text{eq}} - \theta_3) \quad (0,25)$$

La glace reçoit de la chaleur et passe par trois étapes :  $Q_{\text{reçue}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (0,25)$

• La température de la glace passe de  $\theta_4$  à  $0^\circ\text{C}$  :  $Q_1 = m_4 c_g (0 - \theta_4) = -m_4 c_g \theta_4 \quad (0,25)$

• Fusion de la glace :  $Q_2 = m_4 \cdot L_f \quad (0,25)$

• La température de l'eau obtenue passe de  $0^\circ\text{C}$  à  $\theta_{\text{eq}}$  :  $Q_3 = m_4 c_e (\theta_{\text{eq}} - 0) = m_4 c_e \theta_{\text{eq}} \quad (0,25)$

$$Q_{\text{reçue}} = m_4 c_e \theta_{\text{eq}} - m_4 c_g \theta_4 + m_4 \cdot L_f \quad (0,25)$$

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = 0 \quad (0,25)$$

$$m_4 c_e \theta_{\text{eq}} - m_4 c_g \theta_4 + m_4 L_f + (C + m_3 c_e)(\theta_{\text{eq}} - \theta_3) = 0 \quad (0,25)$$

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{(C + m_3 c_e) \theta_3 + m_4 c_g \theta_4 - m_4 L_f}{(m_3 + m_4) c_e + C} \quad (0,25)$$

On obtient :  $\theta_{\text{eq}} = 6,9^\circ\text{C} \quad (0,25)$

## Exercice 3 (05 points)

### 1. Enthalpie standard de cette réaction à $650\text{K}$

D'après la loi de KIRCHHOFF :  $\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta(n c_p) dT \quad (0,5)$

$$\Delta(nc_p) = \sum(\nu c_p)_{\text{produits}} - \sum(\nu c_p)_{\text{réactifs}} \quad (0,25)$$

$$\Delta(nc_p) = [c_p(CCl_4) + 4c_p(HCl)] - [c_p(CH_4) + 4c_p(Cl_2)] \quad (0,25)$$

$$\Delta(nc_p) = 83,51 + 4(29,12) - 35,71 - 4(33,93)$$

$$\Delta(nc_p) = 28,56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (0,25)$$

$$\Delta H_R^0(650K) = -401,08 + 28,56(650 - 298)$$

$$\Delta H_R^0(650K) = -391,03 \text{ J} \quad (0,5)$$

## 2. Enthalpie standard de formation $CCl_4(g)$ à $298K$

D'après la deuxième loi de HESS :  $\Delta H_R^0(298K) = \sum(\nu \Delta H_f^0)_{\text{produits}} - \sum(\nu \Delta H_f^0)_{\text{réactifs}} \quad (0,25)$

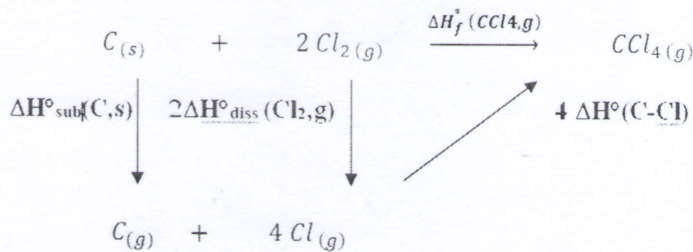
$$\Delta H_R^0(298K) = [\Delta H_f^0(CCl_4) + 4\Delta H_f^0(HCl)] - [\Delta H_f^0(CH_4) + 4\Delta H_f^0(Cl_2)] \quad (0,25)$$

$$\Delta H_f^0(CCl_4) = \Delta H_R^0(298K) - 4\Delta H_f^0(HCl) + \Delta H_f^0(CH_4) + 4\Delta H_f^0(Cl_2) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_f^0(CCl_4) = -401,08 - 4(-92,3) + (-74,6) + 4(0)$$

$$\Delta H_f^0(CCl_4) = -106,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

## 3. Énergie de la liaison C-Cl ( $\Delta H^0(C-Cl)$ )



(1)

D'après la première loi de HESS :  $\Delta H_f^0(CCl_4) = \Delta H_{\text{sub}}^0(C_{(g)}) + 2\Delta H_{\text{diss}}^0(Cl_{2(g)}) + 4\Delta H^0(C-Cl) \quad (0,25)$

$$\Delta H^0(C-Cl) = \frac{1}{4}[\Delta H_f^0(CCl_4) - \Delta H_{\text{sub}}^0(C_{(g)}) - 2\Delta H_{\text{diss}}^0(Cl_{2(g)})] \quad (0,25)$$

$$\Delta H^0(C-Cl) = \frac{1}{4}[-106,48 - 716,7 - 2(242,6)]$$

$$\Delta H^0(C-Cl) = -327,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$