

## EXAMEN SEMESTRIEL DE CHIMIE II

### Question de cours : (3 points)

- Enoncer le premier principe de la thermodynamique. (0,75)
- Donner la relation de Mayer reliant  $C_p$  et  $C_v$  pour un gaz parfait. (0,75)
- Dans quel cas on parle de réaction endothermique et de réaction exothermique ? (0,75)
- Enoncer la loi de Kirchhoff applicable à la thermochimie et donner sa formule. (0,75)

### Exercice 1 (6 points)

- 1) On met en contact 20g de cuivre à 120°C, 30g de plomb à 50°C et 15g d'aluminium à (-40 °C).  
- Quelle est la température d'équilibre du système ?  
On donne la chaleur spécifique du cuivre:  $390 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; chaleur spécifique du plomb:  $120 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$   
et chaleur spécifique de l'aluminium:  $900 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

- 2) Dans un calorimètre vide, à  $T_1 = 15,5^\circ\text{C}$ . On verse une masse d'eau  $m_e = 90\text{g}$  d'eau à  $T_2 = 25^\circ\text{C}$ .  
La température d'équilibre vaut  $T_{eq} = 24,5^\circ\text{C}$ .  
- Calculer la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre.

- 3) Un calorimètre contient une masse  $m_1 = 250\text{g}$  d'eau. La température initiale de l'ensemble est  $T_1 = 18^\circ\text{C}$ . On ajoute une masse  $m_2 = 300\text{g}$  d'eau à la température  $T_2 = 80^\circ\text{C}$ . On mesure la température d'équilibre thermique  $T_{eq} = 50^\circ\text{C}$ .  
- Déterminer la capacité thermique  $C$  du calorimètre. Chaleur massique de l'eau :  $4185 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

### Exercice 2 (7 points)

On considère une mole de NO (gaz) supposé parfait, à qui on fait subir les transformations successives suivantes :

- Une compression isotherme réversible d'un état initial (1) à un état (2).
- Une détente adiabatique réversible de l'état (2) à l'état (3).
- Un chauffage isobare qui la ramène à l'état initial.

- 1) Calculer  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $T_2$  et  $T_3$ , Si  $P_1 = 2 \text{ atm} = P_3$ ;  $P_2 = 10 \text{ atm}$  et  $T_1 = 300 \text{ K}$ .  
2) Représenter le cycle de transformation dans un diagramme de Clapeyron.  
3) Calculer (en joules) le travail ( $W$ ), la quantité de chaleur ( $Q$ ),  $\Delta U$  et  $\Delta H$ , échangé par le système au cours de chaque transformation et au cours du cycle.

Données :  $C_v = \frac{5R}{2}$ ,  $C_p = \frac{7R}{2}$ ;  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ Latm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $\gamma = 1,66$

### Exercice 3 (4 points)

- 1) Soit la réaction de combustion suivante :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4(\text{s}) + 7/2 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$   
- Calculer l'enthalpie de formation  $\Delta H_f^\circ$  du  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ .

Données:  $\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O l})}^\circ = -284 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{f(\text{CO}_2 \text{ g})}^\circ = -393 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{\text{Combustion}}^\circ = -1488 \text{ kJ/mol}$   
( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 \text{ s}$ )

- 2) Calculer l'enthalpie de la liaison C—F de la réaction suivante, à la température de 25 °C :



Données:  $\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^\circ = -412,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{f(\text{CF}_4)}^\circ = -562,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{f(\text{HF})}^\circ = -153 \text{ kJ/mol}$

Corrigé de l'examen SII de Chimie 2.Reponses:

- 1) Un système évolue d'un état ① à ② en recevant une quantité de chaleur  $Q$  et un travail  $W$ ; le bilan d'énergie s'écrit:  $\Delta U = W + Q$ . (0,76)
- 2) Relation de Mayer  $C_p - C_v = R$  ou  $C_p = C_v + R$  (0,76)
- 3) Lorsque  $\Delta H_r^\circ < 0$  la R<sub>r</sub> est exothermique  
 "  $\Delta H_r^\circ > 0$  " " Endothermique (0,76)
- 4) Loi de Kirchhoff permet d'exprimer l'enthalpie molaire de R<sub>r</sub> à température  $T_2$  connaissant celle à  $T_1$ .  
 La Formule:  $\Delta H_{r,T}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$ . (0,76)

Exo:01

1) à  $\Rightarrow$  thermique  $\Rightarrow \sum Q = 0$  (0,5)

$$Q_{Cu} + Q_{pb} + Q_{Al} = 0$$

$$m_{Al} C_{Al} (T_{eq} - T_3) + m_{pb} C_{pb} (T_{eq} - T_2) + m_{Cu} C_{Cu} (T_{eq} - T_1) = 0$$

$$T_{eq} = \frac{m_{Al} C_{Al} T_3 + m_{pb} C_{pb} T_2 + m_{Cu} C_{Cu} T_1}{m_{Al} C_{Al} + m_{pb} C_{pb} + m_{Cu} C_{Cu}}$$

$$T_{eq} = \frac{20.380 \cdot (120 + 273) + 30.120 \cdot (50 + 273) + 15.900 \cdot (-40 + 273)}{20.380 + 30.120 + 15.900}$$

$$T_{eq} = 296,13 \text{ K} = 23,13^\circ \text{C}$$

$$\Sigma Q = 0 \quad \text{ad} \Rightarrow \text{therm'ique.} \quad (0,5)$$

$$Q_{\text{reçu}} + Q_{\text{perdu}} = 0$$

$$Q_{\text{reçu}} = Q_{\text{sol}} = \mu c (T_f - T_1) \quad (0,1)$$

$$Q_{\text{perdu}} = Q_{\text{eau}} = m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)$$

$$\mu c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow \mu = \frac{m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)}{c_{\text{eau}} (T_1 - T_f)} \quad (0,5)$$

$$\mu = \frac{90 \cdot (25 - 24,5)}{(24,5 - 15,5)} = 5 \text{ g}$$

$$\underline{3)} \quad \Sigma Q = 0 \quad (0,5)$$

$$Q_{\text{reçu}} = Q_1 = (m_1 c_{\text{eau}} + C) (T_{\text{eq}} - T_1) \quad (0,1)$$

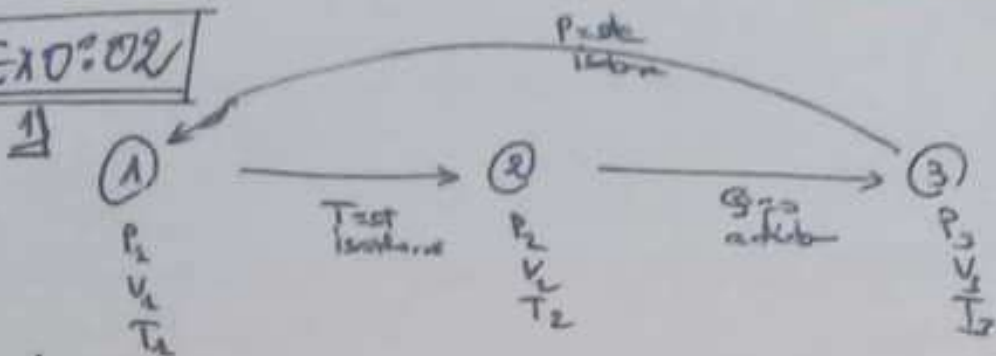
$$Q_{\text{perdu}} = Q_2 = m_2 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$$Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow (m_1 c_{\text{eau}} + C) (T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

$$C = \frac{+ m_2 c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_2)}{T_1 - T_{\text{eq}}} - m_1 c_{\text{eau}} \quad (0,5)$$

$$C = \left( \frac{0,3 \cdot 4185 (50 - 80)}{18 + 60} \right) - (0,26 \cdot 4185) = 130,8 \text{ J/K}$$

# Exo: 02



$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = \frac{1.0,082 \cdot 300}{2} = 12,3 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow V_2 = \frac{n R T_2}{P_2} = \frac{1.0,082 \cdot 300}{10} = 2,46 \text{ l} \quad (0,25)$$

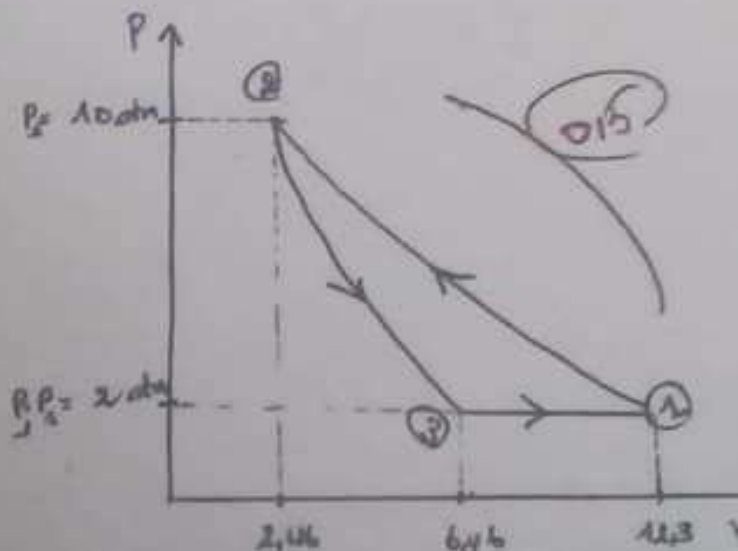
$$\text{Or } P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = 2,46 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$P_2 V_2 = P_2 V_3 \Rightarrow V_3 = \left( \frac{P_2}{P_3} \right) V_2 = \left( \frac{10}{2} \right) \cdot 2,46 = 12,3 \text{ l} \quad (0,25)$$

$$T_2 = T_1 = 300 \text{ K} \quad (0,25)$$

$$P_3 V_3 = n R T_3 \Rightarrow T_3 = \frac{P_3 V_3}{n R} = \frac{2 \cdot 12,3}{0,082} = 300 \text{ K} \quad (0,25)$$

2) Diagramme :



3) Transformation 1 → 2 isotherme

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV = - n R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (0,25)$$

$$= - 1,8313 \cdot 300 \ln \frac{2,46}{12,3} = 4012,32 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -W = -4012,32 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$\Delta U = Q_{1 \rightarrow 2} = -4012,32 \text{ J} \quad (0,25)$$



# Transformation ② → ③ adiabatique :

$$\Delta U = 0 \quad W_{2 \rightarrow 3} = \frac{P_2 V_2 - P_3 V_3}{1 - \gamma} \quad \text{ou}$$

$$\text{ou } W_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = n C_V \Delta T = 1.3 \frac{R}{2} (T_2 - T_3) = 1.3 \frac{8.31}{2} (157.5 - 300) = -1776.26 \text{ J}$$

$$\Delta H_{3 \rightarrow 2} = n C_p \Delta T = 1.5 \frac{R}{2} (T_3 - T_2) = 1.5 \frac{8.31}{2} (157.5 - 300) = -2960.44 \text{ J}$$

# Transformation ③ → ① isobare :

$$W_{3 \rightarrow 2} = - \int_{V_3}^{V_2} P dV = -P_1 (V_2 - V_3) = -2 (12.3 - 6.46) = -2 \cdot 1.013 (5.84 \cdot 10^{-3}) = -1183.18 \text{ J}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 2} = n C_V \Delta T = n C_V (T_2 - T_3) = 1.3 \frac{R}{2} (T_2 - T_3) = 1.3 \frac{8.31}{2} (157.5 - 300) = 1775.01 \text{ J}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n C_p \Delta T = n C_p (T_2 - T_1) = 1.5 \frac{R}{2} (T_2 - T_1) = 1.5 \frac{8.31}{2} (157.5 - 300) = 2958.36 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 2958.19 \text{ J}$$

~~exercice~~ Le cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} = -1776.26 + (-1183.18) + 4012.32 = 1052.9 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}} = -1052.9 \text{ J}$$

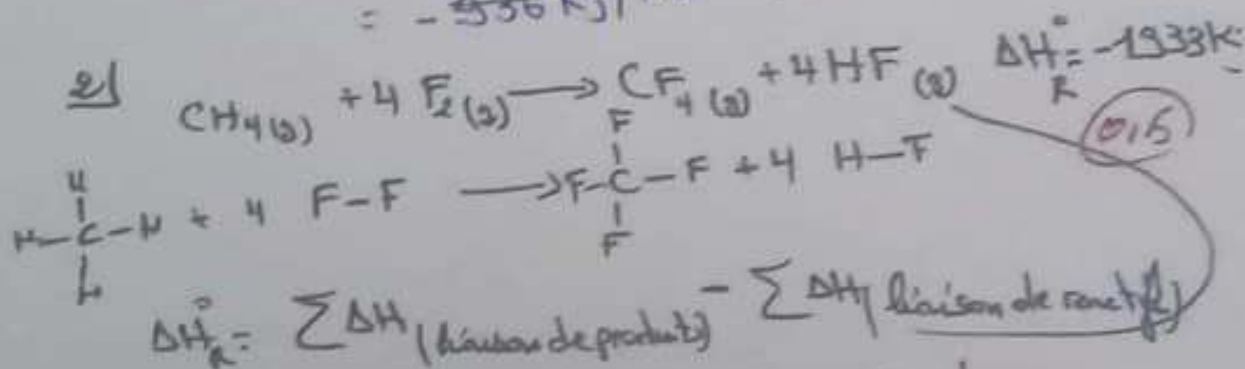
# Exon: 03 4pts

1)  $\Delta H_f^\circ(C_4H_8O_4) = ??$

Loi de Hess:  $\Delta H_R^\circ = \sum_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$

$$\Delta H_R^\circ = 4 \Delta H_f^\circ(CO_2) + 4 \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_4H_8O_4) - \frac{7}{2} \Delta H_f^\circ(O_2) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(C_4H_8O_4) &= 4 \Delta H_f^\circ(CO_2) + 4 \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_R^\circ \\ &= 4(-393) + 4(-284) - (-1488) \\ &= -1220 \text{ kJ/mol} \\ &= -536 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



$$\Delta H_R^\circ = (4 \Delta H_{C-F} + 4 \Delta H_{H-F}) - (4 \Delta H_{C-H} + 4 \Delta H_{F-F})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{C-F} &= \frac{\Delta H_R^\circ - 4 \Delta H_{H-F} - 4 \Delta H_{C-H} + 4 \Delta H_{F-F}}{4} \\ &= \frac{-1933 - 4(-562,6) - 4(-412,6) + 4(-153)}{4} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{C-F} = -483,75 \text{ kJ/mol}$$