

## ETLD de Chimie 2

### Exercice 1 (6 points)

A/

1. Dans un calorimètre dont on néglige dans un premier temps la capacité calorifique, on place un volume  $V_1$  d'eau à  $25^\circ\text{C}$  et 1 kg de glace à  $-20^\circ\text{C}$ .  
Qu'est ce qu'un calorimètre ? En-appliquer le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique afin de tirer l'expression et la valeur de  $V_1$  sachant qu'il n'en reste que 500 g de glace à l'équilibre.
2. En réalité, la capacité calorifique du calorimètre et de ses accessoires est de  $1,87 \text{ J/}^\circ\text{C}$ . On l'utilise alors pour déterminer la chaleur massique d'un métal.  
On y introduit dans un premier temps 50 ml d'eau ; le mercure monte et se stabilise à  $25^\circ\text{C}$ . Quel phénomène s'est-il passé ? Qu'est ce que la capacité calorifique du calorimètre et pourquoi faut-il la déterminer expérimentalement ?  
Ensuite, on plonge une pièce de 36,5 g du métal en question sorti d'un bain-marie à  $100^\circ\text{C}$ . Déterminer la chaleur massique de ce métal si l'ensemble s'équilibre à  $32,5^\circ\text{C}$ . Comparer le comportement thermique de ce métal par rapport à l'eau.

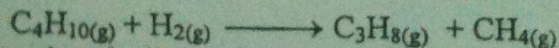
B/ Montrer que la congélation d'1 kg d'eau liquide initialement à  $0^\circ\text{C}$  est spontanée à l'air libre où règne une température de  $-22^\circ\text{C}$ .

Données :

Chaleur latente de fusion de la glace :  $L_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ/kg}$  ; Masse volumique de l'eau =  $1 \text{ kg/l}$ .  
Chaleurs massiques de l'eau liquide et solide :  $c(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 4,18 \text{ J/g.K}$  ;  $c(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 2,09 \text{ J/g.K}$

### Exercice 2 (7 points)

1. Calculer la variation d'enthalpie standard de formation du propane à 298 K, sachant que sa valeur vaut  $-30,74 \text{ kcal/mol}$  à 448 K (le carbone reste à l'état solide à cette température).
2. A partir des réactions de formation du propane et du butane, établir les cycles thermodynamiques appropriés puis exprimer et calculer à  $25^\circ\text{C}$  les énergies des liaisons : C-C et C-H.
3. Considérons la réaction suivante :



Calculer à partir des données de l'exercice sa variation d'enthalpie standard, d'énergie interne, d'entropie standard et d'enthalpie libre standard à 298 K.

Données :

$$\Delta H_{f298}(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3)_g = -29,8 \text{ kcal.mol}^{-1} ; \Delta H_{f298}(\text{CH}_{4(g)}) = -17,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_{(s)}) = +171,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{H-H}}^\circ = +104,21 \text{ kcal.mol}^{-1} = \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H-H})$$

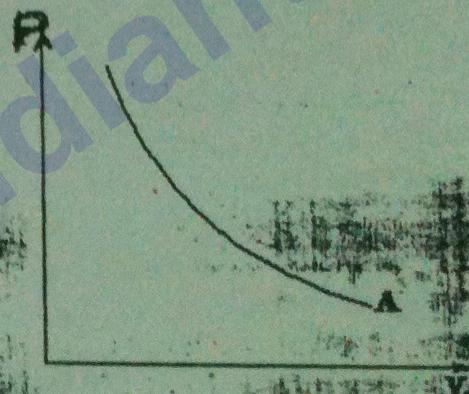
Composé	$\Delta H_{\text{f}}^\circ (\text{Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S^\circ (\text{Cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Butane : $\text{C}_4\text{H}_{10}$	-29,8	74,12
Propane : $\text{C}_3\text{H}_8$	-30,74	64,51
Méthane : $\text{CH}_4$	-17,81	44,50
$\text{H}_2$	0	31,21
$\text{C}_{(s)}$	171,7	/



### Exercice 3 (7 points)

'n' mole d'un gaz parfait diatomique sont contenues dans un cylindre fermé par un piston mobile. Le gaz est initialement à l'équilibre dans un état A ( $T_A = 300\text{ K}$ ,  $V_A = 5\text{ L}$ ,  $p_A = 1,5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ). On fait subir à ce gaz une succession de transformations infiniment lentes. Partant de l'état A, le gaz est comprimé à température constante jusqu'à l'état B ( $p_B = 4,5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ ). Ensuite une transformation isobare le ramène à un état C caractérisé par  $V_C$ ,  $T_C$  et  $P_C$ . Enfin une transformation isochore le ramène à son état initial.

1. Compléter qualitativement l'allure du cycle de ces 3 transformations du diagramme de Clapeyron ci-contre en nommant chacune d'elle et en justifiant ;
2. Déterminer les coordonnées ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ ) de chaque état d'équilibre en évoquant les lois appropriées ;
3. Déterminer les énergies échangées par le gaz avec l'extérieur pour chacune de ces transformations ;
4. Quel est le travail total échangé pendant ce cycle ? Conclure ?
5. Calculer la variation d'énergie interne ( $\Delta U$ ), d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) pour chaque transformation et pour le cycle ?
6. Quelle serait l'énergie mécanique échangée ( $W$ ) lors de la transformation  $A \rightarrow B$  si celle-ci était réalisée brutalement ? Comparer avec le cas réversible et justifier la différence.





1/ Calorimètre : Comme son nom l'indique, c'est l'appareil de mesure des énergies thermiques.

# #  
Energie appareil  
thermique de  
mesure

(0,5 pt)

$\Delta U_{cal} = 0$  (système isolé constitué de 2 sous-systèmes le système (corps) chaud et le syst. (froid) glace + f)

$$\Rightarrow \Delta U_c + \Delta U_f = 0 \Rightarrow (W_c + Q_c) + (W_f + Q_f) = 0 \quad (\text{volume isolé adiab.})$$

$$\Rightarrow Q_c + Q_f = 0 \quad (T_c = 0^\circ C : \text{à l'équilibre on a 1 mélange eau-glace})$$

$$m_c \cdot c_e (T_c - T_e) + m_g \cdot c_g (T_c - T_f) + \frac{m_g}{2} \cdot L_{fus} (\text{glac.}) = 0$$

$$\Rightarrow m_e = \frac{m_g \left[ c_g (T_c - T_f) + \frac{L_{fus}}{2} \right]}{T_c - T_e} = 2 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow V_1 = 2 \text{ l.} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$2/- C_{cal} = 1,87 \text{ J/K} = 1,87 \text{ J/K}$$

En ajoutant le soul d'eau ds le calorimètre, le principe 0 de la Thermo. s'applique: le corps chaud (soul d'eau) se refroidit au profit du corps froid (calorimètre et accessoires, jusqu'à  $\Rightarrow$  thermique caractérisé par  $1 T^\circ$  commune.

$C_{cal}$  traduit le comportement thermique du calorimètre et de ses accessoires, c.a.d, sa variation de  $T^\circ$  ( $DT$ ) en fonction des quantités de chaleurs qu'il échange.

L'ensemble calorimètre et accessoires est constitué de plom

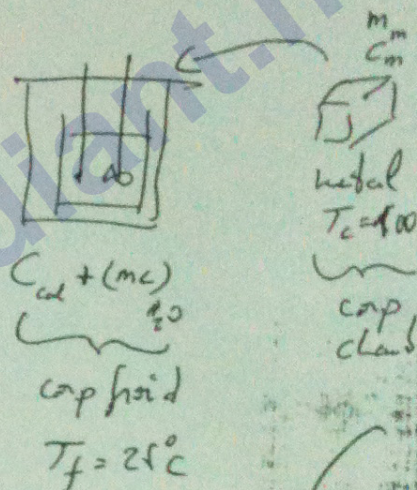


$C_{cal} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i$  est difficile à déterminer  
une petite manipulation permet alors de la connaître avec une bonne précision.

$$\sum Q = 0 = Q_L + Q_T = (C_{cal} + m_c \cdot c_c)(T_c - T_f) + m_m \cdot c_m (T_c - T_c)$$

$$\Rightarrow C_m = \frac{(C_{cal} + m_c \cdot c_c)(T_c - T_f)}{m_m (T_c - T_c)}$$

$$C_m = 641,92 \frac{J}{kg \cdot K}$$



$\frac{C_{H_2O}}{C_m} = 6,5 \Rightarrow$  le métal se refroidit ou se réchauffe 6,5 fois plus que l'eau pour l'échange d'une même quantité d'énergie.

L'ensemble système (1 kg d'eau) + extérieur constitue l'univers c.à.d. 1 système isolé :  $DS_{univers} = DS_{syst} + DS_{ext} = S_c > 0$

pour toute transformation naturelle.

$$DS_{syst} = \frac{m_c \cdot L_{sd}}{T_{sd}} + \int_{T_{sd}}^{T_{ext}} \frac{m_c'' \cdot c_g}{T} dT = \frac{-m_c \cdot L_{fus}}{T_{sd}} + m_g \cdot c_g \ln \frac{T_{ext}}{T_{sd}}$$

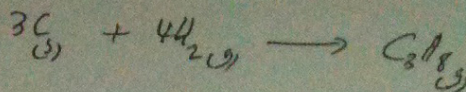
$$= \frac{-1 \cdot 334 \cdot 10^3}{273,15} + 1 \cdot 2090 \cdot \ln \frac{251,15}{273,15} = -1398,27 \frac{J}{K}$$

$$DS_{ext} = \frac{+m_c \cdot L_{fus}}{T_{ext}} + \frac{[m_c \cdot c_g (T_{ext} - T_{sd})]}{T_{ext}} = 1512,96 \frac{J}{K}$$

$$DS_{syst} + DS_{ext} = 114,69 = S_c \Rightarrow \text{congelation spontanée}$$



2. /  $\bar{a} T_a = 298,15 K$   
 $\bar{a} T = 443 K$



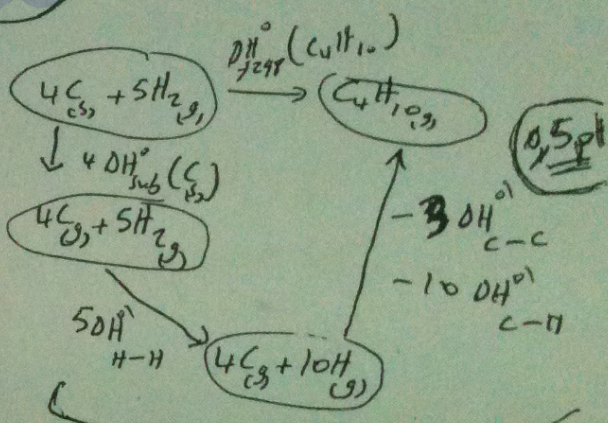
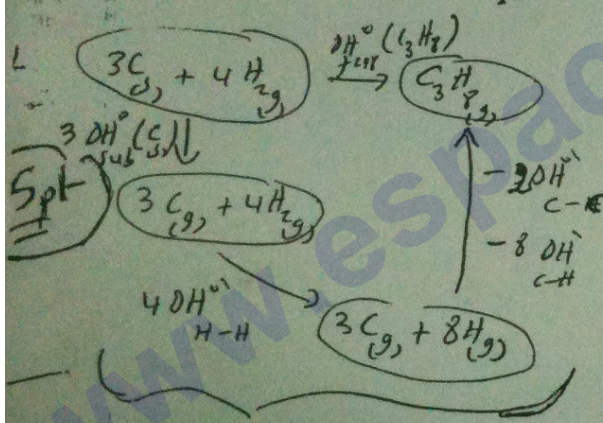
menek  
 C st slide a T

Hesshoff  $\Rightarrow \Delta H_{rT_a}^\circ = \Delta H_{rT}^\circ - \Delta C_p \cdot \Delta T$  ( $C_p \neq f(T)$ )

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^3 \bar{f}_i C_{p,i} = C_p(C_3H_{8(g)}) - 4C_p(H_{2(g)}) - 3C_p(C_{(s)})$$

$$= 0,52 - 4(6,9) - 3(4,18) = -39,62 \frac{\text{cal}}{K}$$

$\Rightarrow \Delta H_{rT_a}^\circ = -24,80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  (0,5 pt)



$\Delta H_{f,298}^\circ(C_3H_8) = 3\Delta H_{sub}^\circ(C) + 4\Delta H_{H-H}^\circ - 3\Delta H_{C-H}^\circ - 8\Delta H_{C-H}^\circ \quad (1)$

$\Delta H_{f,298}^\circ(C_4H_{10}) = 4\Delta H_{sub}^\circ(C) + 5\Delta H_{H-H}^\circ - 3\Delta H_{C-C}^\circ - 10\Delta H_{C-H}^\circ \quad (2)$

$3 \times (1) - (2) \times 2 \Rightarrow 3\Delta H_{f,298}^\circ(C_3H_8) - 2\Delta H_{f,298}^\circ(C_4H_{10}) = \Delta H_{sub}^\circ(C) - 2\Delta H_{H-H}^\circ = -4\Delta H_{C-H}^\circ = 4\Delta H_{C-H}^\circ$

$\Rightarrow \Delta H_{C-H}^\circ = \frac{3\Delta H_{f,298}^\circ(C_3H_8) - 2\Delta H_{f,298}^\circ(C_4H_{10}) - \Delta H_{sub}^\circ(C) - 2\Delta H_{H-H}^\circ}{4}$  (0,5 pt)

N.  $\Delta H_{C-H}^\circ = -98,73 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  (0,25 pt)

$\Rightarrow \Delta H_{C-C}^\circ = \frac{\Delta H_{f,298}^\circ(C_3H_8) - 3\Delta H_{sub}^\circ(C) - 4\Delta H_{H-H}^\circ + 8\Delta H_{C-H}^\circ}{2} = -83,23 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  (0,5 pt)





$$\Delta H^\circ_{r, 298} = \sum_i \nu_i \Delta H^\circ_f(R+P) = \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H^\circ_f(\text{C}_3\text{H}_8) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{r, 298} = -12,81 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

(0,5 pt)

$$\Delta S^\circ_{r, 298} = \sum_i \nu_i S^\circ(R+P) = S^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_4) + S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8) - S^\circ_{298}(\text{H}_2) - S^\circ_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ_{r, 298} = 3,68 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

(0,5 pt)

$$\Delta U_{r, 298} = \Delta H^\circ_{r, 298} - \Delta n R T = \Delta H^\circ_{r, 298} - 0 = \Delta H^\circ_{r, 298}$$

(0,5 pt)

$$\Delta G^\circ_{r, 298} = \Delta H^\circ_{r, 298} - T \Delta S^\circ_{r, 298} = -12,81 - (298,15)(3,68) \cdot 10^{-3} = -13,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

(0,5 pt)

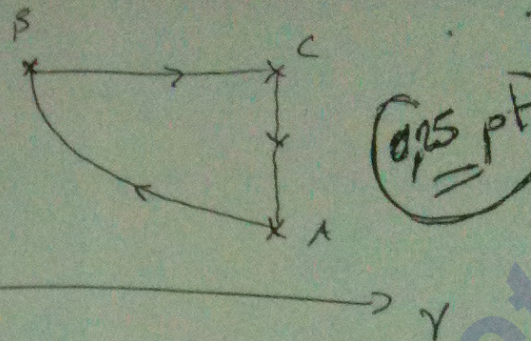


donnée:  $C_p = 29,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  et  $C_v = 20,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  (pour  $\text{N}_2$ )

AB est une compression isotherme (0,25 pt)

$$P_B = 3 P_A$$

Boyle-Mariotte  $\Rightarrow V_B = \frac{V_A}{3} = \frac{5}{3} \text{ l.}$  (0,25 pt)



BC est un chauffage isobare

puisque le gaz se dilate jusqu'à  $V_C = V_A = 3 V_B$  à  $P_{\text{exte.}}$   
Gay-Lussac  $\Rightarrow$  à  $P$  exte.:  $\frac{V}{T} = \text{cte} \Rightarrow \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C} \Rightarrow \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_A}{T_C} \Rightarrow \frac{V_B}{T_B} = \frac{3 V_B}{T_C} \Rightarrow T_C = 3 T_B$   
CA est un refroidissement isochore puisque  $T_C > T_B$ : chauff.

Charles  $\Rightarrow$  à  $V$  exte.:  $\frac{P}{T} = \text{cte} \Rightarrow \frac{P_C}{T_C} = \frac{P_A}{T_A} \Rightarrow \frac{P_C}{P_A} = \frac{T_C}{T_A} \Rightarrow \frac{P_C}{P_A} = \frac{T_C}{T_A} \Rightarrow T_C = 3 T_A$   
 $P_C = 3 P_A \Rightarrow T_C = 3 T_A = 900 \text{ K.}$  (0,25 pt)

Etat	A	B	C
T (K)	300	300	900
P (bar)	1,5	4,5	4,5
V (l)	5	$\frac{5}{3}$	5

AB:  $W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = - 822,0 \text{ J.}$  (0,25 pt)

$Q_{AB} = - W_{AB} = - 822,0 \text{ J.}$  (0,25 pt)

BC:  $Q_{BC} = \Delta H_{BC} = n C_p (T_C - T_B) = 5237,82 \text{ J.}$  (0,25 pt)

$W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} P dV = - P_B (V_C - V_B) = - 1500 \text{ J.}$  (0,25 pt)

CA:  $W_{CA} = - \int_{V_C}^{V_A} P dV = 0$  (0,25 pt)

$Q_{CA} = \Delta U_{CA} = n C_v (T_A - T_C) = - 3741,3 \text{ J.}$  (0,25 pt)



1/  $W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -677,95 \text{ J} < 0 \Rightarrow \text{cycle inverse}$

2/ ou bien Sur clapeyron, le cycle ABCA est dirigé dans le sens des aiguilles d'une montre, donc c'est cycle moteur.

3/  $\frac{AB}{15 \text{ pt}}$   $DU_{AB} = DH_{AB} = 0$

$DS_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{AB}}{T} = +nR \ln \frac{V_B}{V_A} = -2,74 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

$\frac{BC}{15 \text{ pt}}$   $DU_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = 3741,30 \text{ J} = n \cdot c_v (T_C - T_B)$

$DH_{BC} = Q_{BC} = 5237,82 \text{ J}$

$DS_{BC} = \int_B^C \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_B}^{T_C} n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_C}{T_B} = 9,59 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

$\frac{CA}{15 \text{ pt}}$   $DU_{CA} = Q_{CA} = -3741,3 \text{ J}$

$DH_{CA} = n \cdot c_p (T_A - T_C) = -5237,82 \text{ J}$

$DS_{CA} = \int_C^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_C}^{T_A} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_A}{T_C} = -6,85 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Cycle:  $DU_{\text{cycle}} = DU_{AB} + DU_{BC} + DU_{CA} = 0 + 3741,30 - 3741,3 = 0 \text{ J}$

$DH_{\text{cycle}} = 0 + 5237,82 - 5237,82 = 0 \text{ J}$

$DS_{\text{cycle}} = -2,74 + 9,59 - 6,85 = 0 \text{ J}$

4/  $W_{AB} = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV = -p_A (V_B - V_A) = 1500 \text{ J}$  (0,5 pt)

5/  $\frac{W_{AB, \text{inv}}}{W_{AB, \text{rev}}} = 1,32$  # Il faut dépenser environ 32% plus d'énergie mécanique pour ramener le système au même état initial.