

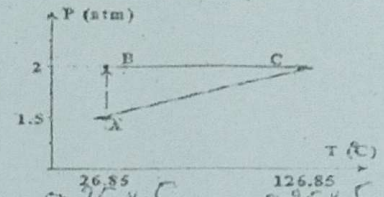
Examen « Chimie 2 »

Exercice 1: (06 pts)

Une mole de gaz parfait subit une suite transformations réversibles qui sont représentées sur le diagramme (P,T):

- Donner la nature de chaque transformation.
- Calculer P, V et T pour chacun des points (A,B et C).
- Représenter le diagramme de Clapeyron (P,V) correspondant.
- Calculer en cal Q ; W ; ΔU ; ΔH et ΔS pour chaque transformation.

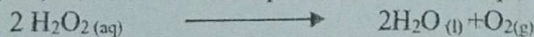
Données: $C_v = 20,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.



A isotherm B $T = \text{const}$	B isobar C $P = \text{const}$	C isochor A $V = \text{const}$
$P_A = 1,5 \text{ atm}$ $T_A = 300 \text{ K}$ $V_A = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 300}{1,5} = 16,4 \text{ L}$	$P_B = 2 \text{ atm}$ $T_B = 300 \text{ K}$ $V_B = 12,3 \text{ L}$	$P_C = 2 \text{ atm}$ $T_C = 400 \text{ K}$ $V_C = 16,4 \text{ L} = V_A$
$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,2 \cdot 300 \ln \frac{16,4}{12,3} = +172,6 \text{ cal}$	$W = -P(V_2 - V_1) = 2 \cdot 10^{13} \cdot 10^5 (16,4 - 12,3) = -830,66 \text{ J} = -198,72 \text{ cal}$	$W = 0$
$Q = -W = -172,6 \text{ cal}$	$Q = nC_p(T_C - T_B) = 1,29,11(400 - 300) = 2911 \text{ J} = 696,4 \text{ cal}$	$Q = nC_v(T_A - T_C) = 1,20,8(300 - 400) = -2080 \text{ J} = -497,6 \text{ cal}$
$\Delta U = 0$	$\Delta U = nC_v(T_C - T_B) = 2080 \text{ J} - 497,6 \text{ cal} = 1582,4 \text{ J}$	$\Delta U = nC_v \Delta T = -2080 \text{ J} = -497,6 \text{ cal}$
$\Delta H = 0$	$\Delta H = Q = 2911 \text{ J} = 696,4 \text{ cal}$	$\Delta H = nC_p(T_A - T_C) = -2911 \text{ J} = -696,4 \text{ cal}$
$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,39 \text{ J} = 0,57 \text{ cal}$	$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 8,37 \text{ J} = 2 \text{ cal}$	$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -5,98 \text{ J} = -1,43 \text{ cal}$

Exercice 2: (03 pts)

Le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , est décomposé, en solution aqueuse, selon une réaction dont l'équation chimique s'écrit :



on a suivi à 25°C , l'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-après :

t, min	0	16	32	48
(H_2O_2), M	1,000	0,500	0,250	0,125

A partir de ces résultats, 1)- Déterminer, sans calcul, le temps de demi-vie et l'ordre de la réaction.

2)- Quelle est la valeur de la constante de vitesse, k ?

A partir des données du tableau on en déduit que la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ diminue de moitié après chaque 16 min $\Rightarrow t_{1/2} = 16 \text{ min}$ Comme chaque $t_{1/2}$ successif est égal au précédent $\Rightarrow$ la cinétique est de 1^{er} ordre.	la réaction est de 1^{er} ordre $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{2 \cdot 16} = 0,021 \text{ min}^{-1}$ $k = 0,021 \text{ min}^{-1}$
--	---

Exercice 3: (08 pts)

- Soit la réaction de combustion suivante : $C_2H_4(g) + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + 2H_2O(l)$
 - Calculer l'enthalpie standard de combustion de l'éthylène gazeux, $\Delta H^\circ_{comb}(C_2H_4(g))$.

Données : $\Delta H^\circ_f(CO_{2(g)}) = -94,05 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_f(C_2H_4(g)) = 12,50 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_f(H_2O, l) = -68,2 \text{ Kcal/mol}$

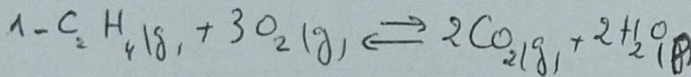
- Calculer l'enthalpie standard de formation de la double liaison C=C à partir de l'enthalpie standard de formation de $C_2H_4(g)$ et des grandeurs ci-dessous :

$\Delta H^\circ_f(C-H) = -99 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_f(H-H) = -104 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H^\circ_f(C, \text{graphite}) = -171,3 \text{ Kcal/mol}$.



- Calculer :- l'enthalpie libre standard de la réaction à 298K.
 - les constantes d'équilibre à 298K et à 573K.
 - Afin de favoriser la formation de $C_2H_5OH(g)$, comment faut-il agir sur la température et sur la pression

Composés	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_5OH(g)$
$\Delta H^\circ_f (KJ.mol^{-1})$	52,28	-241,83	-235,08
$\Delta G^\circ_f (KJ.mol^{-1})$	68,12	-228,59	-168,45

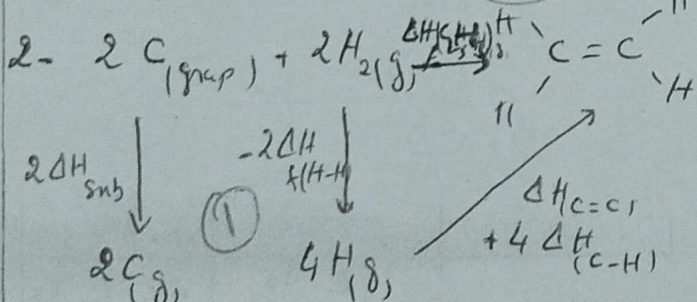


$$\Delta H^\circ_{com} = \sum n_i \Delta H^\circ_{Produits} - \sum n_i \Delta H^\circ_{réactifs}$$

$$= 2\Delta H^\circ_{CO_2} + 2\Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{C_2H_4} - 3\Delta H^\circ_{O_2}$$

$$= 2(-94,05) + 2(-68,2) - 12,5$$

$$\Delta H^\circ_{com} = -337 \text{ Kcal/mol}$$

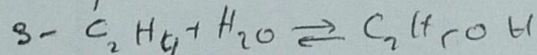


$$\Delta H^\circ_f(C_2H_4) = 2\Delta H^\circ_{sub} - 2\Delta H^\circ_{f(H-H)} + 4\Delta H^\circ_{f(C-H)} + \Delta H^\circ_{f(C=C)}$$

$$\Delta H^\circ_{f(C=C)} = \Delta H^\circ_{f(C_2H_4)} - 2\Delta H^\circ_{sub} + 2\Delta H^\circ_{f(H-H)} + 4\Delta H^\circ_{f(C-H)}$$

$$= 12,5 - 2(+171,3) + 2(-104) + 4(-99)$$

$$\Delta H^\circ_{f(C=C)} = -142,1 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ_R = \sum n_i \Delta G^\circ_{Produits} - \sum n_i \Delta G^\circ_{réactifs}$$

$$= \Delta G^\circ_{f(C_2H_5OH)} - \Delta G^\circ_{f(H_2O)} - \Delta G^\circ_{f(C_2H_4)}$$

$$\Delta G^\circ_R = -7,98 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_R = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_R}{RT}\right) = \exp\left(\frac{7,98}{298}\right)$$

$$K_{298} = 2,7$$

$$\ln K_{T+3} = \ln K_{298} - \frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T+3} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H^\circ_R = \sum n_i \Delta H^\circ_{Produits} - \sum n_i \Delta H^\circ_{réactifs}$$

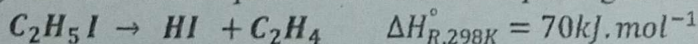
$$= \Delta H^\circ_{f(C_2H_5OH)} - \Delta H^\circ_{f(C_2H_4)} - \Delta H^\circ_{f(H_2O)}$$

$$\Delta H^\circ_R = -47,13 \Rightarrow K_{T+3} = 3,7 \cdot 10^{-3}$$

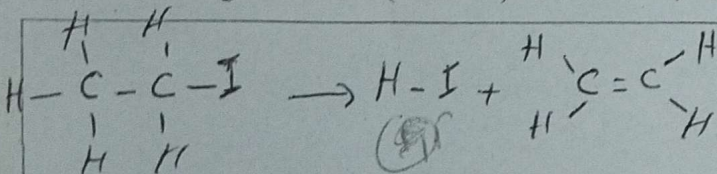
$\Delta H^\circ_R < 0$ exothermique il faut $\downarrow T$
 $\Delta n = 1 - 2 = -1 \rightarrow$ il faut $\uparrow P$ ($\epsilon_{n_{produits}} < \epsilon_{n_{réactifs}}$)

Exercice 4: (03 pts)

Calculer l'énergie de liaison H-I à partir de la réaction en phase gazeuse :



Données : énergie de liaison (KJ.mol⁻¹) : $E_{C-C} = -345$, $E_{C=C} = -615$, $E_{C-I} = -230$, $E_{C-H} = -415$.



$$\Delta H^\circ_{R,298} = \sum E_{Produits} - \sum E_{réactifs}$$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = (E_{H-I} + E_{C=C} + 4E_{C-H}) - (E_{C-C} + E_{C-I} + 5E_{C-H})$$

$$\Rightarrow E_{H-I} = \Delta H^\circ_{R,298} + (E_{C-C} + E_{C-I} + 5E_{C-H}) - (E_{C=C} + 4E_{C-H})$$

$$= \Delta H^\circ_{R,298} + E_{C-C} + E_{C-I} + E_{C-H} - E_{C=C}$$

$$= 70 - 230 - 615 - 345 + 615$$

$$E_{H-I} = -305 \text{ KJ/mol}$$