UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES **Section : L_1PCSM**
DEPARTEMENT DE CHIMIE **Année Académique 2022 - 2023**

0 0 0 0 0

Corrigé de la Série N°2 de R.C L_1Pcsm 2022 -2023

SERIE II : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Exercice 1

les pressions partielles et les fractions molaires

(A)	P_A = 1,4atm V_A = 8 L	(B)	P_B = 1,2atm V_B = 12 L

a) Température constante : → PV = cste

$P'_A = \frac{P_A.V_A}{V_T} = \frac{1,4x8}{20} = \mathbf{0,56}\boldsymbol{atm}$

$P'_B = \frac{P_B.V_B}{V_T} = \frac{1,2x12}{20} = \mathbf{0,72}\boldsymbol{atm}$

b) $X'_A = \frac{P'_A}{P_T} = \frac{0,56}{1,28} = \mathbf{0,4375}$

$X'_B = \frac{P'_B}{P_T} = \frac{0,72}{1,28} = \mathbf{0,5625}$

c) La masse molaire moyenne et densité

$X_{Ar} = 0,4375 \ \ et \ X_{N_2} = 0,5625$

$\bar{M} = X_{Ar} \times M_{Ar} + X_{N_2} \times M_{N_2} = 0,4375 \times 40 + 0,5625 \times 28 = \mathbf{33,25}\ \boldsymbol{g/mol}$

Les densités

La densité par rapport à l'air

$$\boldsymbol{d/_{air}} = \frac{\bar{M}}{\mathbf{29}} = \frac{33,25}{29} = \mathbf{1,465}$$

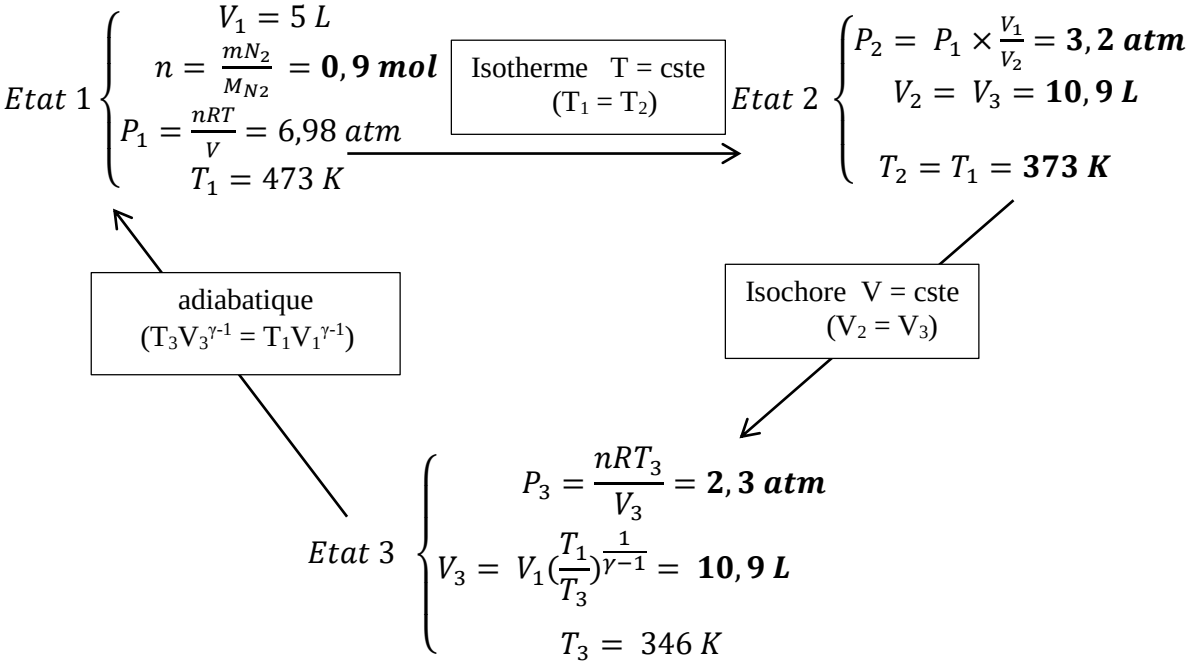
La densité par rapport à l'oxygène

$$\boldsymbol{d/_{O_2}} = \frac{\bar{M}}{\mathbf{32}} = \frac{33,25}{32} = \mathbf{1,039}$$

Exercice 2 :

1) Calculer (P, V, T) pour chaque état

Isotherme: T= cste → PV = cste **, isochore:** V=cste → $\frac{P}{T} = cste$**, adiabatique:** T=cste→ PV^{γ} = cste



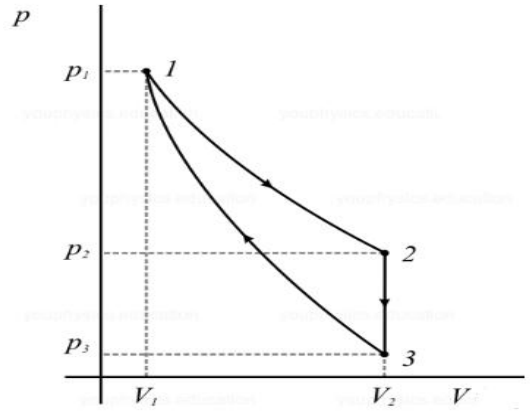
AN : $P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = 0{,}9 \times 0{,}082 \times \frac{473}{5} = \mathbf{6,98\ atm}$

$V_3 = V_1(\frac{T_1}{T_3})^{\frac{1}{\gamma-1}} = 5 \times (\frac{473}{346})^{\frac{1}{1-\frac{7}{5}}} = \mathbf{10,9\ L}$

$P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = 0{,}9 \times 0{,}082 \times \frac{346}{10{,}9} = \mathbf{2,3\ atm}$

$P_2 = P_1 \times \frac{V_1}{V_2} = 6{,}98 \times \frac{5}{10{,}9} = \mathbf{3,2\ atm}$

Traçons le diagramme P = f (V)



1) <u>Calcul de W_{12} , Q_{12} , ΔU_{12} et ΔH_{12}</u>

1→ 2 : transformation isotherme ⟹ **T = cste** $T_2 = T_1$

⟹ **$\Delta U_{12} = \Delta H_{12} = 0$** (loi de Joule)

$W_{12} = -\ Q_{12}$ = $-\ nRT_1 ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT_1 ln\frac{P_1}{P_2} = -0{,}9 \times 8{,}314 \times 473 \times ln\frac{6{,}98}{3{,}2} = \mathbf{-2760,2698\ J}$

$Q_{31} = \mathbf{2760,2698\ J}$

Calcul de W_{23} , Q_{23} , ΔU_{23} et ΔH_{23}

2→3 : transformation isochore ⟹ $V_2 = V_3 = 10{,}9$ L ⟹ $\mathbf{W_{23} = 0\ J}$

$\mathbf{\Delta U_{23} = Q_{23}} = nCv\,(T_3 - T_2) = 0{,}9 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (346 - 473) = \mathbf{-2375{,}7255\ J}$

$\mathbf{\Delta H_{23}} = nCp\,(T_3 - T_2) = 0{,}9 \times \frac{7}{2} \times 8{,}314 \times (346 - 473) = \mathbf{-3326{,}0157\ J}$

Calcul de W_{31} , Q_{31} , ΔU_{31} et ΔH_{31}

3→1 : transformation adiabatique ⟹ $\mathbf{Q_{31} = 0\ J}$

$\mathbf{\Delta U_{31} = W_{31}} = nCv\,(T_1 - T_3) = 0{,}9 \times \frac{5}{2} \times 8{,}314 \times (473 - 346) = \mathbf{+2375{,}7255\ J}$

$\mathbf{\Delta H_{23}} = nCp\,(T_1 - T_3) = 0{,}9 \times \frac{7}{2} \times 8{,}314 \times (473 - 346) = \mathbf{+3326{,}0157\ J}$

Calcul de W_{1231} , Q_{1231} , ΔU_{1231} et ΔH_{1231}

$\mathbf{W_{1231}} = W_{12} + W_{23} + W_{31} = -2760{,}2698 + 0 + 2375{,}7255 = \mathbf{-384{,}5443\ J}$

$\mathbf{Q_{1231}} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = 2760{,}2698 - 2375{,}7255 - 0 = \mathbf{384{,}5443\ J}$

$\mathbf{\Delta U_{1231}} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 - 2375{,}7255 + 2375{,}7255 = \mathbf{0\ J}$

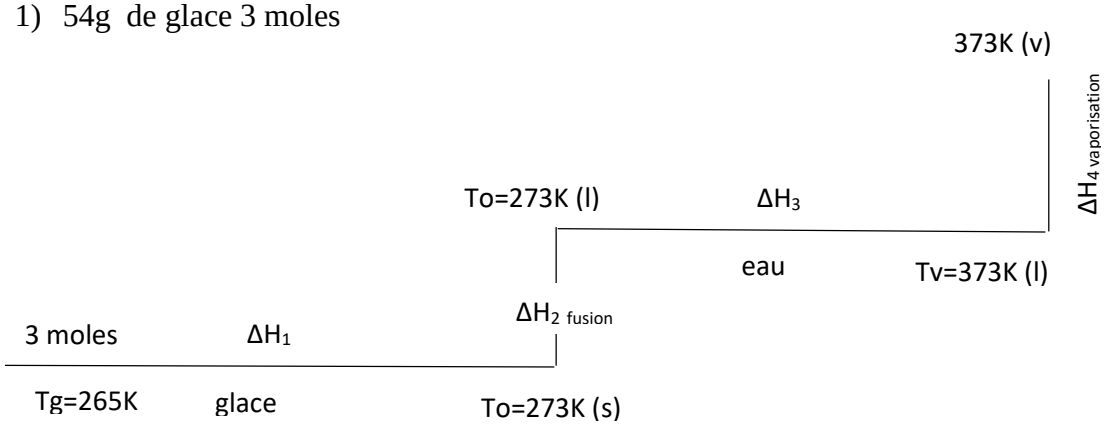
Oubien $\mathbf{\Delta U_{1231}} = W_{1231} + Q_{1231} = \mathbf{0\ J}$

$\mathbf{\Delta H_{1231}} = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0 - 3326{,}0157 + 3326{,}0157 = \mathbf{0\ J}$

Conclusion : W et Q dépendent du chemin suivi, **H et U sont des fonctions d'état**

Exercice 3

1) 54g de glace 3 moles



$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$\Delta H_1 = nCp_g(T_0 - T_g)$; $\Delta H_2 = n\Delta H_{fus}$; $\Delta H_3 = nCp_e(T_v - T_0)$; $\Delta H_4 = n\Delta H_{vap}$

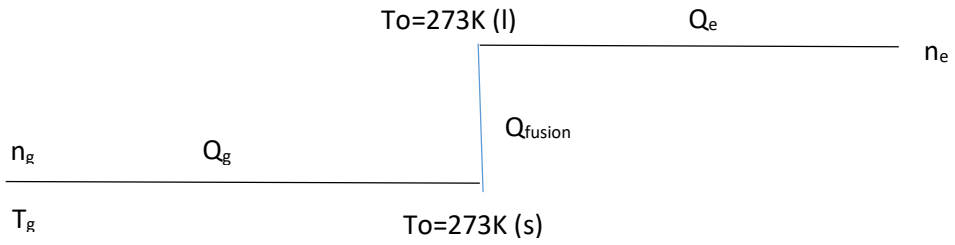
$$\Delta H = n[Cp_g(T_0 - T_g) + \Delta H_{fus} + Cp_e(T_v - T_0) + \Delta H_{vap}]$$

$$\Delta H = 3\,[37{,}6(10) + 6.10^3 + 75{,}2(100) + 44{,}1.10^3]$$

$$\mathbf{\Delta H = 173988\ J}$$

2) a)

Glace (n_g= 2mol ; Tg = 243K) **Eau (n_e= 5mol ; Te = 293K)**



$Q_g = ngCp_g(T_0 - T_g) = 2 \times 37{,}6 \times 30 = 2256\ J$

$Q_e = neCp_e(T_0 - T_e) = 5 \times 75{,}2\ (-20) = -7520\ J$

$|Q_e| > Q_g$ donc on aura une fusion

Soit Q_{fus} la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre la glace à 0°C

$Q_{fus} = ng\Delta H_{fus} = 2 \times 6000 = 12000\ \boldsymbol{J}$

$Q_g + Q_{fus} = 2256 + 12000 = 14256\ \boldsymbol{J}$

$|Q_g + Q_{fus}| > |Q_e|$ *donc la* ***fusion*** **est partielle ⟹mélange d'eau et de glace et Teq=273K**

Soit x le nombre de mole de glace fondue

$Qr = Qg + x\,\Delta H_{fus}$ et $Qc = Qe$

$$Qr + Qc = 0 \Longrightarrow Qg + x\,\Delta H_{fus} + Qe = 0 \Longrightarrow x = \frac{-(Qg + Qe)}{\Delta H_{fus}}$$

$$x = \frac{-(-7520 + 2256)}{6000} \qquad \Longrightarrow \qquad x = 0{,}88 mol$$

<u>Etat final</u> : mélange eau + glace

Teq=273K et (ng_F =2 - 0,88 =1,12 mol et nl_F = 5 + 0,88 = 5,88mol)

b) Glace (n_g= 4mol ; Tg = 243K) **Eau (n_e= 25mol ; Te = 293K)**

$Q_e = neCp_e(T_0 - T_e) = 25 \times 75{,}2\ (-20) = -37600\ J$

$Q_g = ngCp_g(T_0 - Tg) = 4 \times 37{,}6\ (30) = 4512\ J$

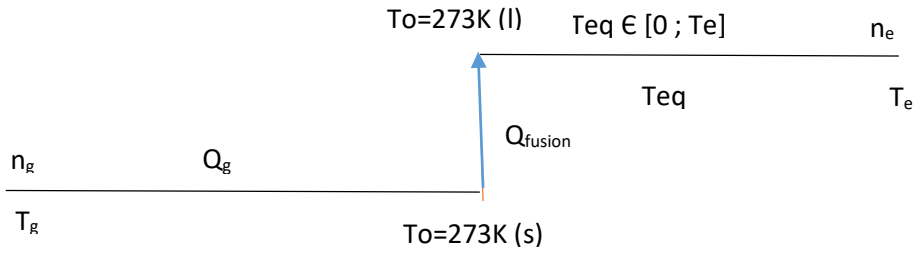
$|Q_e| > Q_g$ donc on aura une fusion

Soit Q_{fus} la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre la glace à 0°C

$Q_{fus} = ng\Delta H_{fus} = 4 \times 6000 = 24000 J$

$Q_g + Q_{fus} = 4512 + 24000 = 28512\ J$

$|Q_g + Q_{fus}| < |Q_e|$ *donc* **la fusion est totale ⟹ Teq Є [0 ; Te]**



$Q_r = Q_g + Q_{fus} + ngCp_e(T_{eq} - T_o)$

$Q_c = neCp_e(T_e - T_{eq})$

$Q_r + Q_c = 0 \implies Q_g + Q_{fus} + ngCp_e(T_{eq} - T_o) + neCp_e(T_e - T_{eq})$

$$T_{eq} = \frac{(Q_g + Q_{fus}) + ngCp_eT_o + neCp_eT_e}{Cp_e(n_e + n_g)}$$

$$T_{eq} = \frac{-28512 + 75{,}2(4 \times 273 + 25 \times 293)}{75{,}2(4 + 25)}$$

$$\boldsymbol{T_{eq} = 277{,}16K = 4{,}16\ °C}$$

Etat final : 100 % eau T=4,16 °C

c) Glace (n_g= 25mol ; Tg = 243K) **Eau (n_e= 3mol ; Te = 293K)**

$Q_e = neCp_e(T_0 - T_e) = 3 \times 75{,}2\ (-20) = -4512$ J

$Q_g = ngCp_g(T_0 - Tg) = 25 \times 37{,}6\ (30) = 28200$ J

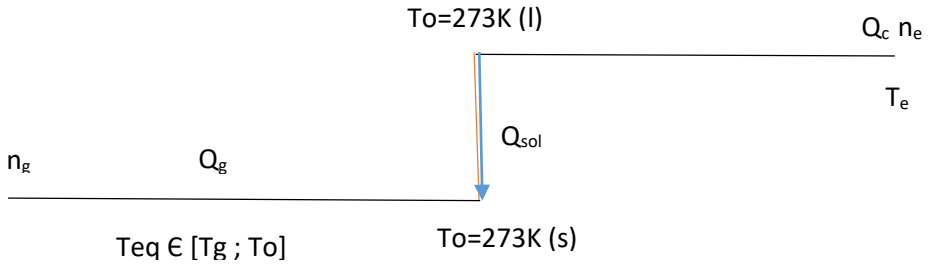
$|Q_g| > Q_e$ donc on aura une **solidification**

Soit Q_{sol} la quantité de chaleur nécessaire pour solidifier l'eau à 0°C

$Q_{sol} = -ne\Delta H_{fus} = -3 \times 6000 = 18000J$

$Q_e + Q_{sol} = -4512 - 18000 = -22512\ J$

$|Q_e + Q_{sol}| < |Q_g|$ *donc* la **solidification est totale ⟹Teq Є [Tg ; To]**



$$Q_r = ngCp_g(T_{eq} - T_g)$$

$$Q_c = Q_e + Q_{sol} + neCp_g(T_{eq} - T_0)$$

$$Q_r + Q_c = 0 \implies Q_e + Q_{sol} + neCp_g(T_{eq} - T_o) + ngCp_g(T_{eq} - T_g)$$

$$T_{eq} = \frac{-(Q_e + Q_{sol}) + ngCp_gT_g + neCp_gT_0}{Cp_g(n_e + n_g)}$$

$$T_{eq} = \frac{22512 + 37{,}6(25 \times 243 + 3 \times 273)}{37{,}6(3 + 25)}$$

$$\boldsymbol{T_{eq} = 267{,}6\ K = -5{,}4\ °C}$$

Etat final : 100 % glace T=-5,4 °C

Exercice 4 :

1. L'enthalpie de combustion $CH_3OH_{(g)}$ ΔHc(g) en fonction des enthalpies des réactions

Combinaison des réactions

1) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\quad \Delta H_1$

2x2) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)}$ $\quad 2\,\Delta H_2$

−3) $CH_3OH_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)}$ $\quad -\,\Delta H_3$

$$\boldsymbol{CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}} \quad \boldsymbol{\Delta Hc(g)}$$

$\implies \Delta Hc(g) = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = -283{,}1 - 2x285{,}6 + 90{,}3 =$ **–764kJ.mol^{-1}**

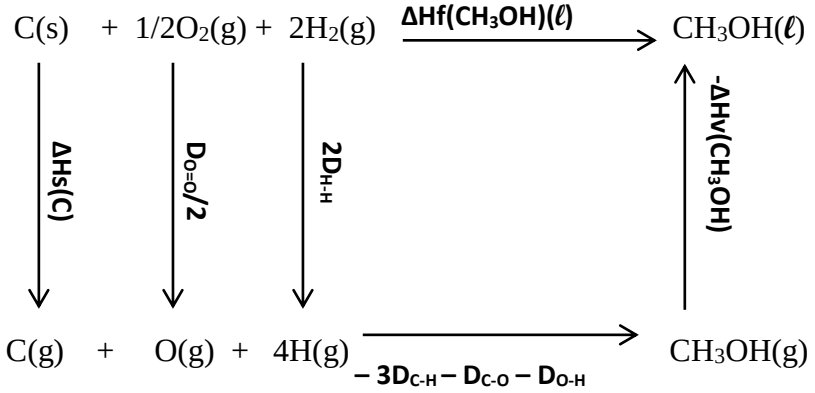
2.

a) $CH_3OH(\ell) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$

Loi de HESS: $\Delta H_f(CH_3OH)(\ell) = \Delta H_f(CO_2) + \Delta H_f(H_2O)(\ell) - \Delta Hc(\ell)$

$= -393{,}5 - 2x285{,}6 + 726 =$ **–238,7kJ.mol^{-1}**

b)



$\Delta Hf(CH_3OH)(\ell) = \Delta Hs(C) + D_{O=O}/2 + 2D_{H-H} - 3D_{C-H} - D_{C-O} - D_{O-H} - \Delta Hv$

$= 717 + 498/2 + 2x436 - 3x414 - 358 - 463 - 38 =$ **$-263 kJ.mol^{-1}$**

c) La différence observe entre les deux valeurs s'explique par les valeurs approximatives des énergies de dissociation

3. La quantité de chaleur cédée

$$Q_{cédée} = \frac{n.\Delta H_C(l)}{1} = \frac{\rho V \Delta H_C(l)}{M} = \frac{791x2x(-726)}{32} = \mathbf{-35891,6kJ}$$

Exercice 5:

$$\mathbf{3CaCO_3(s) + SiO_2\,(s) \longrightarrow Ca_3SiO_5(s) + 3\,CO_2 \quad \Delta H^0_{R(1)}}$$

1. L'enthalpie de la reaction

$\Delta H^0_{R(1)} = \Delta H^0_{f\,Ca_2SiO_{5(s)}} + 3\,\Delta H^0_{f\,CO_2\,(g)} - 3\,\Delta H^0_{f\,CaCO_{3(s)}} + \Delta H^0_{f\,SiO_{2\,(s)}}$

$= -2930 + 3x(-393,5) - 3x(-1206) + 910 =$ **419 KJ**

Reaction endothermique

2. La quantité de chaleur à pression constante Q_p nécessaire pour transformer une tonne de $CaCO_3$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1 \times 10^6}{100} = 1 \times 10^4\ mol$$

$$Q_p = n \times \frac{\Delta H^0_{R(1)}}{3} = 10^4 \times \frac{419}{3} = \mathbf{1397.10^3\ KJ}$$

3. La masse de méthane

$$CH_{4\,(g)} + 2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad \mathbf{\Delta H^0_{R(2)}}$$

$$\boldsymbol{Q_{cédée}} = n_{CH4} \times \Delta H^0_{R(2)} = \frac{m_{CH4}}{M_{CH4}} \times \Delta H^0_{R(2)}$$

$$\boldsymbol{Q_{recue}} = Q_p$$

$$Q_{cédée} + Q_{recue} = 0$$

$$\frac{m_{CH4}}{M_{CH4}} \times \Delta H^0_{R(2)} + Q_p = 0 \Longrightarrow m_{CH4} = -Q_p \times \frac{M_{CH4}}{\times \Delta H^0_{R(2)}} = -1397.10^3 \times \frac{16}{-830} = \mathbf{26,93\ Kg}$$

Exercice 6 :

1. Ecrire et équilibrer la réaction de combustion

$$2(H_2N-CH_2-COOH)+\frac{9}{4}\,O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+5/2H_2O(l)+1/2\,N_2(g)$$

2. Déterminons $\Delta H'^{gly)sol}_{RC,298}$ puis $\Delta U'^{gly)sol}_{RC,298}$

M(glycine) = 75g/mol $\Rightarrow$ n_{gly} = 30/75 = O,4mol

$$\Delta H_{RC,molaire}=\frac{Q_p}{ngly}=\frac{-389{,}08}{0{,}4}=\boldsymbol{-972,7Kj/mol}$$

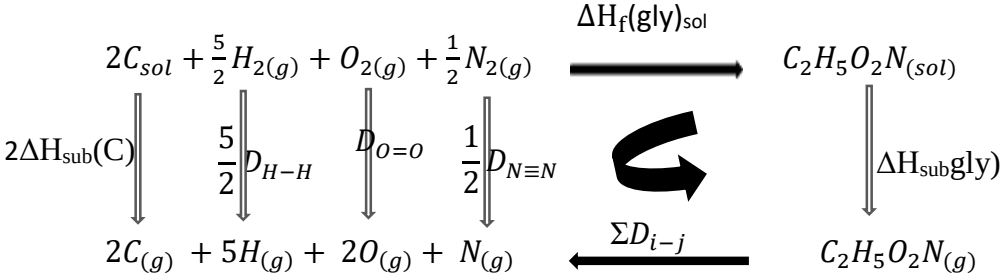
Sachant que $\Delta H_{RC,mol}=\Delta U_{RC,mol}+RT\Delta n \Rightarrow \Delta U_{RC,mol}=\Delta H_{RC,mol}-RT\Delta n$

$\Delta U_{RC,mol}$ = -972,7 –(O,25)× 8,314 $1O^{-3}$ × 298 = $\boldsymbol{-973,3194Kj/mol}$

$$\Delta H_{RC,mol}=2\Delta H_f\left(CO_2(g)\right)+5/2\Delta H_f(H_2O(l))-\Delta H_f(gly)$$

$$\Delta H_f(gly)=2\times(-393{,}5+2{,}5(-285{,}6)-(-972{,}7)=\boldsymbol{-528,3Kj/mol}$$

3. Déterminer D_{C-N} dans la glycine ; sachant$\Delta H_f(gly)_{sol}$.



$$\sum D_{i-j}=2D_{N-H}+D_{C-N}+2D_{C-H}+D_{C-C}+D_{C=O}+D_{C-O}+D_{O-H}$$

$$D_{C-N}=\left[2\Delta H_{Sub}(C)+\frac{5}{2}D_{H-H}+D_{O=O}+\frac{1}{2}D_{N\equiv N}\right]-\left[\Delta H_{Sub}(gly)+\Delta H_f(gly)_{sol}+2D_{N-H}+2D_{C-H}+D_{C-C}+D_{C=O}+D_{C-O}+D_{O-H}\right]$$

$$D_{C-N}=[2x(717{,}7)+2{,}5x(435{,}6)+1x(498)+0{,}5x(943{,}8)+528{,}3]-[137+2x(390{,}4)+2x(412{,}6)+1x(345{,}3)+(779{,}6)+(357{,}4)+(462{,}3)]=\boldsymbol{335\ KJ/mol}$$

4. Déterminons la température de flamme après la combustion de 0,3 mol de glycine solide par la quantité d'air nécessaire.

$$(H_2N-CH_2-COOH)_{sol}\ +\ \frac{9}{4}O_2(g)\ \rightarrow\ 2CO_2(g)\ +\ \frac{1}{2}N_2(g)+\ \frac{5}{2}H_2O(l)$$

$t=0$	0,3 mol	air $\begin{cases}n_{O2}=0{,}625\ mol\\ n_{N2}=2{,}7\ mol\end{cases}$	0	0	0

$t \neq 0$ 0 $air \begin{Bmatrix} n_{O2} = 0 \\ n_{N2} = 2{,}7\ mol \end{Bmatrix}$ $0{,}6mol$ $0{,}15mol$ $0{,}75mol$

$n_{T,N_2(g)} = 2{,}85\ mol$; $n_{CO_2(g)} = 0{,}6\ mol$; $n_{H_2O(g)} = 0{,}75\ mol$

$Q_{cédée} + Q_{r,T} = 0$ avec $Q_{cédée} = -291{,}81\ kj$

$Q_{r,N_2(g)} = T_f + 79{,}515 - 23695{,}47$; $Q_{r,CO_2(g)} = 22{,}26\ T_f - 6633{,}48$

$Q_{r,(eau)} = 25{,}2T_f + 25061{,}025$

$Q_{r,T} = 126{,}975T_f - 5267{,}925$

$T_f = \frac{297077{,}925}{126{,}975} = \mathbf{2339{,}657\ K}$