

**Exercice 1.**

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée :

1. en L. atm.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
2. en J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
3. en L. mm de Hg.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>
4. en cal. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

**Exercice 2.**

On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm<sup>3</sup> à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

**Exercice 3.**

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H<sub>2</sub>; 0,21g de N<sub>2</sub> et 0,51g de NH<sub>3</sub> sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C.

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données : M(H) = 1g mol<sup>-1</sup> et M(N) = 14g mol<sup>-1</sup>

**Exercice 4.**

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents :

N<sub>2</sub> (78%) ; O<sub>2</sub>(21%) ; Ar (0,94%) ; CO<sub>2</sub> (0,03%) ; H<sub>2</sub> (0,01%)  
Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

**Exercice 5.**

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

**Exercice 6.**

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

- a) de façon réversible.
- b) de façon irréversible.

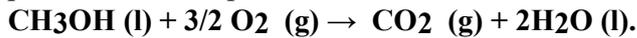
A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1.

Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue

- c) de façon réversible.
- d) de façon irréversible.

**Exercice 1.**

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de H<sub>2</sub>O(l) et de CO<sub>2</sub>(g).

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.

3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont:

$$\Delta h_{\text{vap}, 373}^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap}, 337,5}^\circ (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p (\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O, g}) = 38,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

**Exercice 2.**

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont :

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

**Exercice 3.**

**Détermination approchée d'une température de flamme.**

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

On donne les enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -94,05 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO, g}) = -26,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On donne également les chaleurs molaires à pression constante en cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> C<sub>p</sub>

$$(\text{CO}_2, \text{g}) = 7,3 + 47,8 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,5 + 10^{-3} T$$

On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

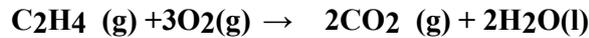
FICHE TD2 SM1 THERMODYNAMIQUE GENERALE ET DES EQUILIBRES

On prend pour réaction de combustion la réaction suivante :



**Exercice 4.**

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



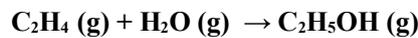
En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone  $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$

$\Delta h^\circ_{\text{sub}}(\text{C, s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta h^\circ_{\text{f},298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta h^\circ_{\text{f},298}(\text{H}_2\text{O, l}) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ .
2. Calculer l'énergie de liaison  $\text{C} = \text{C}$  dans  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

**Exercice 5.**

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



- a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b) à partir des énergies de liaisons.
- c) donner une explication aux résultats trouvés. On donne :

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, g}) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^\circ_{\text{f},298}(\text{H}_2\text{O, g}) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
$\Delta h^\circ_{298}(\text{liaison})$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-434,7	-413,8	-263,3	-459,8	-313,5	-611,8

**Exercice 6.**

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.  
b) Calculer l'entropie créée.
2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

On donne  $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**Exercice 7.**

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C.

Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à  $30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Calculer la variation d'entropie du solide.
2. Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
3. En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

### Exercice 1.

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à  $-5^{\circ}\text{C}$ , est transporté dans une salle à  $25^{\circ}\text{C}$ . Il se met en équilibre.

Calculer l'entropie créée.

On donne :  $\Delta H^{\circ}_{\text{fusion},273\text{K}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J.g}^{-1}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont :  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Exercice 2.

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à  $25^{\circ}\text{C}$  avec 36 g de glace à  $0^{\circ}\text{C}$ .

1. Calculer la température d'équilibre thermique.

2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide :

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,25 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :

$\Delta h^{\circ}_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 5,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### Exercice 3.

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$ , sachant que :

$s^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 10,26 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$\Delta h^{\circ}_{\text{fusion},273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}$

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

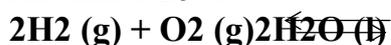
2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$ , sachant que :

$s^{\circ}_{298}(\text{H}_2, \text{g}) = 31,21 \text{ u.e.}$

$s^{\circ}_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ u.e.}$

(Unité d'entropie :  $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

3. Calculer la variation d'entropie standard accompagnant la réaction suivante à  $25^{\circ}\text{C}$  :



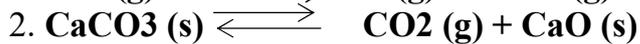
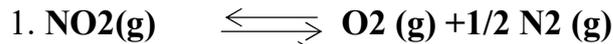
a) En utilisant les entropies molaires standards de formation  $\Delta s^{\circ}_{f,298}$ , .

b) En utilisant les entropies molaires standards absolues  $s^{\circ}_{298}$  °.

### Exercice 4.

Calculer la variation d'entropie standard à  $25^{\circ}\text{C}$  accompagnant les réactions de dissociation des composés  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  selon les schémas

réactionnels suivants :



Comparer ces variations d'entropie et commenter.

On donne :  $\Delta_s f^\circ_{298}(\text{NO}_2, \text{g}) = -14,35 \text{ u.e}$

$s^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = 51,1 \text{ u.e.}$

$s^\circ_{298}(\text{CaO}, \text{s}) = 9,5 \text{ u.e.}$

$s^\circ_{298}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ u.e.}$

(Unité d'entropie :  $\text{u.e} = \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

### Exercice 5.

Les deux formes allotropiques de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  sont : la calcite et l'aragonite.

Dans les conditions standards, les entropies molaires absolues de la calcite et de l'aragonite sont respectivement :  $92,80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $88,62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Leurs enthalpies molaires standards de formation sont respectivement :

$-1205,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $-1205,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La transition de la calcite à l'aragonite se fait avec diminution de volume de  $2,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer l'accroissement d'enthalpie libre pour la transition

calcite  $\rightarrow$  aragonite à  $25^\circ\text{C}$  sous une atmosphère.

2. Laquelle des deux formes est la plus stable dans ces conditions?

3. De combien faut-il accroître la pression, la température restant constante, pour que l'autre forme devienne stable ?

### Exercice 6.

L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris. Quelle est la forme la plus stable à  $25^\circ\text{C}$ , sachant que l'entropie molaire standard absolue ( $s^\circ_{298}$ ) de l'étain blanc est égale à  $26,33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et que celle de l'étain gris est égale à  $25,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et que la variation de l'enthalpie  $\Delta H_{298,0}$  due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à  $2,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 01 :**

1) Une mole de gaz de Van der Waals a pour équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

Exprimer P en fonction de T et V et calculer les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T.$$

2) Montrer qu'il existe un unique état C tel que :  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  et  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ .

Déterminer son volume molaire  $V_c$ , en fonction de sa température  $T_c$  et sa pression  $P_c$ .

3) On pose  $\theta = \frac{T}{T_c}$ ,  $\nu = \frac{V}{V_c}$  et  $\varpi = \frac{P}{P_c}$ .

Montrer que l'équation d'état liant  $\theta$ ,  $\nu$  et  $\varpi$  est universelle, c'est à dire qu'elle ne fait plus

intervenir aucune constante dépendant du gaz.

**Exercice02 :**

Un réservoir rigide contient 2 kmol de N<sub>2</sub> et 6 kmol de gaz CO<sub>2</sub> à 300 K et

15 MPa. Estimer le volume du réservoir sur la base de

a) l'équation d'état des gaz parfaits.

b) les facteurs de compressibilité par la règle de Kay.

c) les facteurs de compressibilité par la loi d'Amagat.