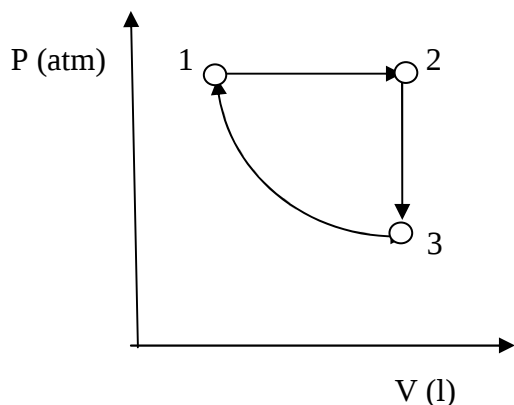


Exercice n°1

Une mole de gaz diatomique supposé parfait subie une série de transformations en formant le cycle ci-dessous. Calculer : W, Q, ΔU , ΔH , et ΔS .

NB : Donner les résultats en joule avec 2 chiffres après la virgule.



Données : $c_v = 5/2 R$ $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

état	P(atm)	V (l)	T (K)
1	1	22,4	273,15
2	1	44,8	546,30
3	0,5	44,8	273,17

Exercice n°2

La combustion du méthane conduit à la réaction suivante :



Calculer pour cette réaction à 25°C :

- 1- l'enthalpie à 25°C, est-elle exothermique ou endothermique ? justifier ;
- 2- la chaleur à volume constant ;
- 3- la variation d'enthalpie libre. Est-elle spontanée ? justifier ;
- 4- la variation de l'enthalpie et l'entropie à 100°C

Donées : $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

composé	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H^\circ(\text{KJ.mol}^{-1})$	-74,81	0	-393,5	-285,83
$S^\circ_f(\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	186,26	4205,14	213,74	69,91
$C_p(\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	35,31	29,36	37,11	75,29

Exercice n°3

On introduit 1,15 grammes de N_2O_4 solide dans un récipient vide de 1 litre que l'on porte ensuite à la température de 27°C. Ce composé se vaporise complètement et se dissocie alors en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est de 40 000 KPa (1 atm = 101323 Pa), calculer :

- 1- le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre;
- 2- la constante K_p de l'équilibre de la réaction (1) ;
- 3- la variation de l'enthalpie libre de formation : $\Delta G^\circ_f(\text{N}_2\text{O}_4)\text{g}$, on suppose ΔG° est constante 25°C et 27°C ;
- 4- calculer la variation d'entropie standard ΔS° de la réaction (1). Peut-on prévoir son signe ?

Données : les gaz sont considérés comme parfaits, $N=14$, $O=16$, $R=8,32 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
 $\Delta H^\circ_f(\text{NO}_2)\text{g} = 33,4 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H^\circ_f(\text{N}_2\text{O}_4)\text{g} = 12,5 \text{ KJ/mol}$, $\Delta G^\circ_f(\text{NO}_2)\text{g} = 52,3 \text{ KJ/mol}$

Solution

Exercice n°1

$\Delta U = \Delta H = \Delta S = 0$, sans faire les calculs on peut affirmer ce résultat car pour une transformation fermée (cyclique) la variation d'une grandeur qui est une fonction d'état est égale à 0 étant donnée que cette fonction d'état est constante.

Par application du 1^{er} principe,

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad \Rightarrow \quad W = -Q$$

$$W = \sum W_i$$

• $W_{1,2} = -P(V_2 - V_1)$, transformation isobare ($P = \text{cte}$)

$$W_{1,2} = -P(V_2 - V_1) = -1(44,8 - 24,4) = -24,4 \text{ l.atm}$$

$$W_{1,2} = -24,4 \text{ l.atm} \cdot 101,3 \text{ J/l.atm} = -2471,72 \text{ Joules}$$

• $W_{2,3} = 0 \text{ J}$ (transformation isochore, $V = \text{cst}$)

• $W_{3,1} = -nRT \ln(V_1/V_3)$, transformation isotherme

$$W_{3,1} = -1,831,273,15 \ln(22,4/44,8)$$

$$W_{3,1} = +1566,2 \text{ Joules}$$

$$Q = -1566,2 \text{ Joules}$$

Exercice n°2

Selon la loi de Hess $H = \sum \nu_i \Delta H_i$ avec ν_i positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

$$1- \Delta_r H = [(-393,5) + (-285,83)] - [2(-74,81) + (0)]$$

$$\Delta_r H = -4071,21 \text{ KJ}, \text{ la réaction est endothermique } (\Delta_r H < 0)$$

2- la chaleur à volume constant, $Q_v = \Delta U$

$H = U + PV$ et $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, $PV = nRT$ en prenant les constituants gazeux de la réaction comme parfaits.

$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ (la variation s'applique sur le nombre de moles car la température est constante.

D'où $\Delta n = -2$ moles (1 mole gazeuse en produits et 3 moles gazeuses en réactifs)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$$

$$= -4071,21 - [(-2) \cdot 8,31,298,15]$$

$$= +884,25 \text{ KJ}$$

3- la variation de l'enthalpie libre, ΔG°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = (213,74 + 2 \cdot 69,91) - (2 \cdot 4205,14 + 186,26)$$

$$\Delta S^\circ = -8243 \text{ JK}^{-1} = -8,24 \text{ KJ.K}^{-1}$$

Alors,

$$\Delta G^\circ = -4071,21 \text{ KJ} - 298,15 (-8,243 \text{ KJ.K}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = -1552,56 \text{ KJ}$$

$\Delta G^\circ < 0$, elle est spontanée.

4- les variations de l'enthalpie et de l'entropie à 100°C s'évaluent par la loi de Kirchhof

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = (1,37,11 + 2 \cdot 75,29) - (35,31 + 2 \cdot 29,36)$$

$$\begin{aligned}
&= 93,66 \text{ JK}^{-1} \\
\Delta H &= -4071,21 \text{ KJ} + 93,66(373,15 - 298,15) \\
\Delta H &= -2953,29 \text{ Joules} \\
\Delta H &= +2,95 \text{ KJ} \\
\Delta S_T &= \Delta S^\circ + \Delta C_p \ln(T_2/T_1) \\
&= -8,22 \text{ KJ/K}
\end{aligned}$$

Exercice n°3

$$\begin{aligned}
n(\text{N}_2\text{O}_4) &= 0,0125 \text{ mole d'après la masse et la masse molaire du corps} \\
n &= PV/RT \quad n = 40.1/0.082.300,15 = 1,625 \text{ moles} \\
n_{\text{tot}} &= 1,625 \text{ moles} \\
n(\text{NO}_2) &= 1,612 \text{ moles} \\
P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= X_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P \\
P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 0.0077 \cdot 40\,000 = 308 \text{ KPa} = 3,039 \text{ atm} \\
P_{\text{NO}_2} &= 0.9923 \cdot 40\,000 = 33692 \text{ KPa} = 332,52 \text{ atm} \\
K_p &= P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3,6 \cdot 10^4
\end{aligned}$$

$$K_p = e^{-\Delta G/RT} \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^\circ = -3,28 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^\circ &= \Delta G_f(\text{NO}_2) - \Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) \quad \text{d'où} \quad \Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) = \Delta G_f(\text{NO}_2) - \Delta_r G^\circ \\
\Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) &= 2 \cdot 52,3 - (-3,28 \cdot 10^{-3}) \\
\Delta G_f(\text{N}_2\text{O}_4) &= +104,6 \text{ KJ} \\
\text{A la température de la réaction (T=300,15 K)} \\
\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \Rightarrow \quad \Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ)/T \\
\Delta_r H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\
&= 2 \cdot 33,4 - 12,5 = 54,3 \text{ KJ}
\end{aligned}$$

Alors,

$$\begin{aligned}
\Delta_r S^\circ &= [54,3 - (-3,28 \cdot 10^{-3})]/300,15 \\
\Delta_r S^\circ &= +0,18 \text{ KJ/K}
\end{aligned}$$

Oui on peut prévoir son signe car la réaction évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de moles et par conséquent vers l'augmentation du désordre. D'où l'entropie du système doit être positive.