



TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE: TD N° 05

La thermodynamique chimique

1. LOI DES GAZ PARFAITS ET LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

EXERCICE 01:

Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits (R) sachant que 1mole de GP occupe un volume de 22,4L sous une

1. En L. atm .mole⁻¹ . K⁻¹
2. En J. mole⁻¹ . K⁻¹
3. En L. mm Hg .mole⁻¹ . K⁻¹
4. En cal. mole⁻¹ .K⁻¹ On donne : 1atm=1,01325 10⁵ P ; 1 cal = 4,18 Joules

EXERCICE 02:

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.

EXERCICE 03:

Une mole de N₂(g), considérée comme un gaz parfait est portée de 20°C à 100°C.

- Calculer la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :

1- lorsque la transformation est isochore. 2- lorsque la transformation est isobare

On donne Cp (N_{2, g}) = 33 J. mole⁻¹.K⁻¹; R = 8,31 J. mole⁻¹.K⁻¹

EXERCICE 04:

Calculer la variation d'enthalpie lorsqu'une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs molaires des corps purs :

Cp (I_{2, s}) = 5, 4 cal. mole⁻¹ K⁻¹ ; Cp (I_{2, l}) = 19, 5 cal. mole⁻¹ K⁻¹ ;

Cp (I_{2, g}) = 9, 0 cal. mole⁻¹K⁻¹

Les enthalpies molaires de changement de phases (chaleurs latentes) :

$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation, 475K}} = 6,10 \text{ kcal.mole}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{fusion, 387K}} = 3,74 \text{ kcal.mole}^{-1}$



EXERCICE 05:

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



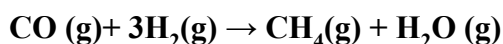
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO}(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

On donne :

$$\Delta H_{\text{f},298\text{K}}^{\circ}(\text{NO},\text{g}) = 21,5 \text{ kcal. mole}^{-1} \text{ et } \Delta H_{\text{f},298\text{K}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g}) = -58,0 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

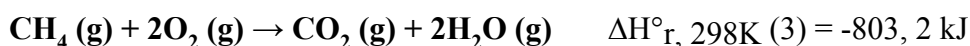
EXERCICE 06:

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{\text{r},298\text{K}}^{\circ}$ de la réaction suivante :



- a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_{\text{r},298\text{K}}^{\circ}$ de la même réaction.
b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique? On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_{\text{r},298\text{K}}^{\circ}$ de

CO , de H_2 et de CH_4 :



EXERCICE 07:

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_{\text{r},298\text{K}}^{\circ}$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4,\text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.

$$\text{Sachant que : } \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}) = -1822,2 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

EXERCICE 8:

Calculer l'énergie de liaison (C-H) , (C-C) , (C=C) , en utilisant les données suivantes

$$(\Delta H_{\text{f}}^{\circ}) \text{ pour : } \text{CH}_4 = -74,85(\text{kJ. mole}^{-1}); \text{C}_2\text{H}_6 = -84,67(\text{kJ.mole}^{-1});$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = -52,88(\text{kJ.mole}^{-1}); \Delta H^{\circ}\text{dissociation}(\text{H}_2) = 436,00(\text{kJ. mole}^{-1});$$

$$\Delta H^{\circ}\text{sublimation}(\text{C}) = 715,00(\text{kJ. mole}^{-1})$$



2. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

EXERCICE 01:

L'ammoniac se liquéfie à 24°C sous 10atm , on condense 1mole d'ammoniac gazeux (P=1atm , T=-20°C) en 1mol d'ammoniac liquide ((P=10atm , T=+24°C) , l'ammoniac se comporta comme un gaz parfait et on suppose que le volume de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase gazeuse ; dans ces conditions , calculer la variation interne ΔU , la variation d'entropie ΔS et La variation d'enthalpie ΔH pour la transformation ci- dessus

$$C_{p(\text{NH}_3)}=24,65 \text{ J/Kmole} ; \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}=19,825 \text{ K J/mole}$$

EXERCICE 02:

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés NO_2 (g) et CaCO_3 (s) selon les schémas réactionnels suivants : 1. NO_2 (g) \rightarrow O_2 (g) +1/2 N_2 (g) 2. CaCO_3 (s) \rightarrow CO_2 (g) + CaO (s)

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

$$S_{298}^{\circ} (\text{CO}_2, \text{g}) = 51,1 \text{ u.e} ; S_{298}^{\circ} (\text{CaO}, \text{s}) = 9,5 \text{ u.e} ; S_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ u.e.}$$

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

EXERCICE 03:

Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :



$$S_{298}^{\circ} (\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ u.e} ;$$

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

$$S_{298}^{\circ} (\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ u.e} ; \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

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

EXERCICE 04 :

L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris. Quelle est la forme la plus stable à 25°C, sachant que l'entropie molaire standard absolue (S_{298}°) de l'étain blanc est égale à 26,33J.mole⁻¹.K⁻¹ et que celle de l'étain gris est égale à 25,75J. mole⁻¹ .K⁻¹ et que la variation de l'enthalpie ΔH_{298}° due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à 2,21 kJ. mole⁻¹.