



TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE: TD N° 05 et 06

La thermodynamique chimique + les équilibres chimiques

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 (N₂, 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 (I₂, s) = 5, 4 cal. mole⁻¹ K⁻¹ ; Cp (I₂, l) = 19, 5 cal. mole⁻¹ K⁻¹ ; Cp (I₂, g) = 9, 0 cal. mole⁻¹ K⁻¹

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

ΔH°vaporisation, 475K = 6,10 kcal.mole⁻¹ ; ΔH°fusion, 387K = 3,74 kcal.mole⁻¹



EXERCICE 05:

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



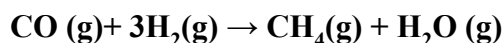
Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3(\text{g})$ connaissant les enthalpies molaires standards de formation de $\text{NO}(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

On donne :

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

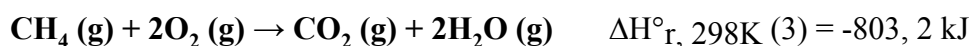
EXERCICE 06:

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



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

CO , de H_2 et de CH_4 :



EXERCICE 07:

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H^\circ_{\text{r}, 298\text{K}}$ 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.

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

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

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

EXERCICE 8:

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

$$(\Delta H^\circ_{\text{f}}) \text{ pour : } \text{CH}_4 = -74,85(\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \text{C}_2\text{H}_6 = -84,67(\text{kJ.mol}^{-1}) \quad \text{C}_2\text{H}_4 = -52,88(\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{dissociation}}(\text{H}_2) = 436,00(\text{kJ.mol}^{-1}) ; \Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{C}) = 715,00(\text{kJ.mol}^{-1})$$



2. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

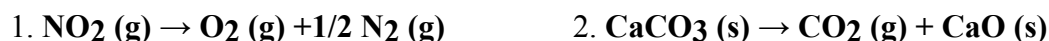
EXERCICE 01:

L'ammoniac se liquéfie à 24°C sous 10atm , on condense 1mole d'ammoniac gazeux ($P=1\text{atm}$, $T=-20^{\circ}\text{C}$) en 1mol d'ammoniac liquide ($P=10\text{atm}$, $T=+24^{\circ}\text{C}$) , 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

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

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 :



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 : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

EXERCICE 03:

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



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

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

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

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

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 $26,33 \text{ J.mole}^{-1} .\text{K}^{-1}$ et que celle de l'étain gris est égale à $25,75 \text{ J.mole}^{-1} .\text{K}^{-1}$ et que la variation de l'enthalpie ΔH°_{298} due à la transformation d'étain blanc en étain gris est égale à $2,21 \text{ kJ.mole}^{-1}$.



3. LES EQUILIBRES CHIMIQUES

I. Calcul des constantes d'équilibres

EXERCICE 01 :

Soit la réaction : $n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftharpoons m_1 B_1 + m_2 B_2$

Quelles sont les constantes K_p , K_c , et K_x de cet équilibre.

En déduire les réactions liant K_p , K_c , et K_x .

EXERCICE 02 :

Prévoir, sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une élévation de température.

b) L'effet d'une élévation de pression.

