

Série de TD N°4

Exercice 1 :

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole de chlore solide se vaporise de la température $T_1 = -200^\circ\text{C}$ à la température $T_2 = 200^\circ\text{C}$ sous une pression de 1 atm,

Données: $C_p(\text{Cl}_2)_s = 33.949 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $C_p(\text{Cl}_2)_l = 56.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $C_p(\text{Cl}_2)_g = 35.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

$\Delta H_{\text{fus}} = 6.406 \text{ kJ/mol}$, Température de fusion de Cl_2 (solide) : $T_{\text{fus}} = -101.5^\circ\text{C}$

$\Delta H_{\text{vap}} = 20.41 \text{ kJ/mol}$, Température de vaporisation de Cl_2 (liquide) : $T_{\text{vap}} = -34.04^\circ\text{C}$

Exercice N°2 :

a. Calculer la variation d'entropie de 3 moles de gaz parfait qui se détend de 40 à 60 litres de manière isotherme et irréversible à 300 K.

b. Calculer l'entropie créée.

2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300 K à 310 K. On donne $C_v = 20.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

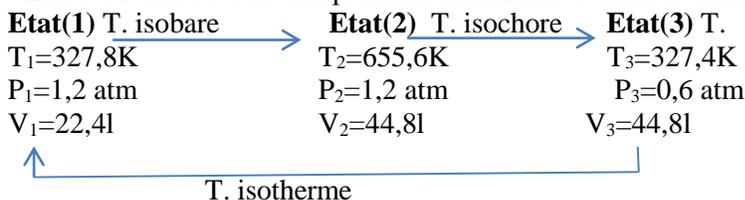
Exercice 3 :

Une mole d'un gaz parfait, initialement à l'état 1 ($P_1 = 1,2 \text{ atm}$ et $V_1 = 22,4 \text{ l}$), subit un cycle de trois transformations réversibles successives suivantes :

• État 1 vers l'état 2 : Un échauffement isobare qui double son volume ($V_2 = 2 \times V_1$).

• État 2 vers l'état 3 : Un refroidissement isochore.

• État 3 à l'état 1 : Une compression isotherme. Comme le montre le schéma suivant :

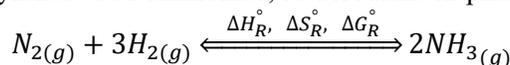


➤ Calculer pour chaque transformation : $\Delta S_{\text{systeme}}$

On donne : $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot\text{K}^{-1}$; $C_p = 20,785 \text{ J mol}^{-1} \cdot\text{K}^{-1}$.

Exercice 4 :

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac, se déroulant en phase gazeuse ;



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 298 K.
2. Calculer l'énergie de la liaison N-H à 298 K.
3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 500 K.
4. Calculer l'entropie standard de la réaction ΔS_R° à 298 K.
5. Calculer l'enthalpie libre de la réaction ΔG_R° à 298 K.
6. Faites une conclusion sur les valeurs obtenues à $T_0 = 298 \text{ K}$ de ΔH_R° , ΔS_R° et ΔG_R°

Données

	$\text{N}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{NH}_3(g)$
$\Delta H_{f,298}^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$	0	0	-46,21
$S_{f,298}^\circ (\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	191,58	130,64	192,59
$C_p (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	29,13	28,84	35,66

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{N} \equiv \text{N}) = -945 \text{ kJ mol}^{-1},$$

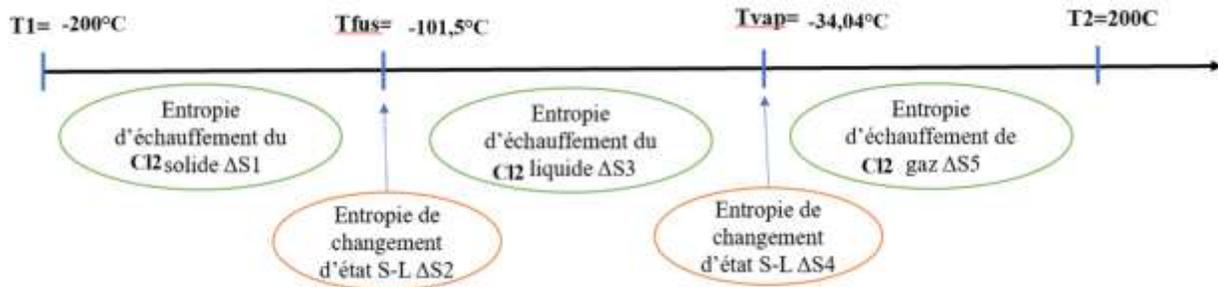
$$\Delta H_{298}^\circ(\text{H}-\text{H}) = -335 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Corriger de la série de TD N°4 :

Exercice N°1 :

D'après l'énoncé de cet exercice on voit clairement que le Cl_2 passe de l'état solide à $-200^\circ C$ ensuite il passe à l'état liquide à la température $-101,5^\circ C$ puis il passe à l'état gaz à la température de $-34,04^\circ C$.

Pour mieux comprendre ces changements on trace l'échelle des températures comme suit :



D'après ce diagramme on constate qu'il y a 5 États, Alors :

$$S_T = \int_{T_1}^{T_{fus}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T_2} nC_{p(g)} \frac{dT}{T}$$

Après cette intégration de cette relation on trouve :

$$S_T = C_{p(Cl_2)(s)} \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_1}\right) + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + C_{p(Cl_2)(l)} \ln\left(\frac{T_{vap}}{T_{fus}}\right) + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + C_{p(Cl_2)(g)} \ln\left(\frac{T_2}{T_{vap}}\right)$$

$$S_T = 33.949 \cdot \ln\left(\frac{171,5}{73}\right) + \frac{6406}{171,5} + 56.2 \ln\left(\frac{238,96}{171,5}\right) + \frac{20410}{238,96} + 35.5 \ln\left(\frac{473}{238,96}\right)$$

$$S_T = 194,64 \text{ JK}^{-1}$$

Remarque : la température doit être converti en kelvin.

Exercice N°2 :

1. $\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}}$

Quelque soit la transformation : $dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T}$

- Pour une transformation réversible $\Delta S_{\text{créée}} = 0$

=> $\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}}$

- Pour une transformation irréversible $\Delta S_{\text{créée}} > 0$

=> $\Delta S_{\text{système}} > \Delta S_{\text{échangée}}$

a) La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne $dU = n C_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$ (transformation isotherme)

$$\delta Q = -\delta W = p dV$$

$$dS = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT dV}{TV} = \frac{nR dV}{V}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_1^2(\text{système}) = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{Systeme}} = 3,8,31. \ln \left(\frac{60}{40} \right) = 10,10 \text{ JK}^{-1}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S_1^2(\text{échangée}) = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = P_{\text{final}} \frac{\Delta V}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1^2(\text{échangée}) = nR \frac{\Delta V}{V_2}$$

$$\Delta S_{\text{échanger}} = 3,8,31. \left(\frac{20}{60} \right) = 8,30 \text{ JK}^{-1}$$

b) Entropie créée : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$

$$\Delta S_{\text{créée}} = 10,10 - 8,30 = 1,8 \text{ JK}^{-1}$$

$$2. dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - \delta W_{\text{rev}}}{T} = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{RT dV}{V} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{\text{Systeme}} = 3 \left(20,8. \ln \left(\frac{310}{300} \right) + 8,31. \ln \left(\frac{60}{40} \right) \right) = 12,15 \text{ JK}^{-1}$$

Exercice N°3 :

Pour le cycle des transformations on a :

1- Transformation isobare alors :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T} = n C_p \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 14,40 \text{ JK}^{-1}$$

2- Transformation isochore :

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} nC_v \frac{dT}{T} = nC_v \cdot \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) = n \cdot (C_p - R) \cdot \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) = -8,66 \text{ JK}^{-1}$$

3- Transformation isotherme :

$$\Delta S_{3 \rightarrow 1} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_3}{V_1}\right) = 5,76 \text{ JK}^{-1}$$

Exercice N°4 :

1. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 298 K :

Pour la détermination de ΔH_R° , on voit d'après les données de cet exercice on a les ΔH_f° Alors on utilise directement la première loi de Hess qui sera comme suit :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \sum v_i \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{f(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 3\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^\circ - 3\Delta H_{f(\text{H}_2)}^\circ - \Delta H_{f(\text{N}_2)}^\circ$$

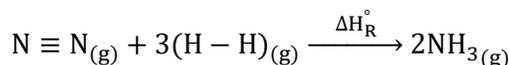
Et comme $\Delta H_{f(\text{H}_2)}^\circ = \Delta H_{f(\text{N}_2)}^\circ = 0$ alors

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 3\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^\circ = 2 \cdot (-46,21) = -92,42 \text{ KJ}$$

2. Calculer l'énergie de la liaison N-H à 298 K.

Pour la détermination de $\Delta H_{(N-H)}^\circ$, on utilise directement la première loi de Hess pour les enthalpies de liaisons qui sera comme suit :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \sum v_i \Delta H_{\text{Liaisons}(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j \Delta H_{\text{liaisons}(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$



D'après cette réaction on tire l'enthalpie de la réaction en fonction des enthalpies de liaisons qui sera :

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = 6\Delta H_{(N-H)}^\circ - 3\Delta H_{(H-H)}^\circ - \Delta H_{(N \equiv N)}^\circ$$

On tire $\Delta H_{(N-H)}^\circ$ qui sera :

$$\Delta H_{(N-H)}^\circ = \frac{1}{6} (\Delta H_{R(298)}^\circ + 3\Delta H_{(H-H)}^\circ + \Delta H_{(N \equiv N)}^\circ) = -340,4 \text{ KJ}$$

3. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction ΔH_R° à 500 K.

Pour la détermination de $\Delta H_{R(500K)}^\circ$, on voit d'après la réaction chimique que tous les réactifs ainsi que les produits sont à l'état gazeux alors on utilise directement la Kirchhoff qui sera comme suit :

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298^\circ) + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

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

$$\Delta n C_p = 2C_{P(NH_3)} - 3C_{P(H_2)} - C_{P(N_2)} = -44,33JK^{-1}$$

$$\Delta H_R^\circ(500K) = -92,42 - (44,33)(500 - 298) \cdot 10^{-3} = -101,37KJ$$

4. Calcul de l'entropie standard de la réaction $\Delta S_{R(298)}^\circ$ à 298 K.

Pour la détermination de $\Delta S_{R(298)}^\circ$, on voit d'après les données de cet exercice on a les ΔH_f° Alors on utilise directement la première loi de Hess qui sera comme suit :

$$\Delta S_{R(298)}^\circ = \sum v_i S_{i(298)}^\circ (\text{Produits}) - \sum v_j S_{j(298)}^\circ (\text{Réactifs})$$

$$\Delta S_{R(298)}^\circ = 2S_{(NH_3)}^\circ - 3S_{(H_2)}^\circ - S_{(N_2)}^\circ = -198,32J$$

5. Calculer l'enthalpie libre de la réaction ΔG_R° à 298 K.

$$\Delta G_{R(298K)}^\circ = \Delta H_{R(298K)}^\circ - T\Delta S_{R(298K)}^\circ$$

On déduit on remplace $\Delta H_{R(298K)}^\circ$ et $\Delta S_{R(298K)}^\circ$ avec leurs valeurs et on trouve :

$$\Delta G_{R(298K)}^\circ = -92,42 - 298(-198,32) \cdot 10^{-3} = -33,32KJ$$

6. Des conclusions sur les valeurs obtenues à $T_0 = 298 K$ de ΔH_R° , ΔS_R° et ΔG_R°

a. Pour l'enthalpie on a trouvé $\Delta H_{R(298)}^\circ = -92,42KJ < 0$ alors la réaction est exothermique.

b. Pour l'entropie on a trouvé $\Delta S_{R(298)}^\circ = -198,32J < 0$ Alors cette réaction à une entropie négative. Elle est exothermique, mais elle conduit à plus d'ordre dans les dispositions des atomes.

c. Pour l'enthalpie libre de cette réaction on a trouvé $\Delta G_{R(298K)}^\circ = -33,32KJ < 0$ Donc on conclure que cette réaction est une réaction exothermique avec une diminution de l'entropie, elle est spontanée dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens 1.