

Série de TD N°3
Second principe de la thermodynamique

Exercice 01 :

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 J.K⁻¹.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 02 :

Un kilogramme de glace sorti du réfrigérateur à -5°C, est transporté dans une salle à 25°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 03 :

Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante : $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$

Sachant que :

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

$s^{\circ}_{298}(\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ u.e}$.

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

$\Delta h^{\circ}_{f,298}(\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$

(Unité d'entropie : u.e = cal.mol⁻¹.K⁻¹)

Exercice 04 :

On considère l'équilibre : $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2_{(\text{g})}$ $\Delta H = -10,2 \text{ Kcal}$
Pour lequel $K_p = 10$ à 690K (ΔH est constante entre 500 et 690 K)

a. Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- Lorsque la température augmente,
- Lorsque la pression diminue.

b. Calculer la constante d'équilibre K_p à 500 K.

c. Calculer les pressions partielles pour chacun des gaz à l'équilibre dans un mélange préparé initialement à partir de 0,4 mole de CO et 0,2 mole de H₂O dans un volume de 51 à 500K.

d. Calculer :

- La constante d'équilibre K_c à 500K
- L'enthalpie libre standard ΔG° de l'équilibre à 690 K et 500 K.

Exercice 05 :

Un mélange comprenant initialement une mole d'acide acétique **CH₃COOH** et une mole d'alcool méthylique **CH₃OH**, évolue jusqu'à un état d'équilibre pour lequel la composition du mélange est la suivante : 0,3 mole d'acide et d'alcool 0,7 mole d'ester (CH₃COOCH₃) et d'eau.

a. Donner la réaction du mélange.

b. Calculer la constante K_c de cet équilibre.

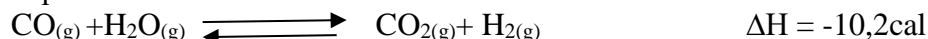
c. Si la composition initiale du mélange est 2,5 moles d'alcool et 1 mole d'acide, quelle sera la nouvelle composition du mélange à l'équilibre.

d. Sur quels facteurs faut-il agir, et comment pour favoriser la formation de (CH₃COOCH₃).

Les équilibres chimiques

Exercice 01 :

On considère l'équilibre :



Pour lequel $K_p = 10$ à 690K (ΔH est constante entre 500 et 690 K)

e. Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- Lorsque la température augmente,
- Lorsque la pression diminue.

f. Calculer la constante d'équilibre K_p à 500 K.

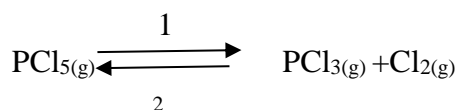
g. Calculer les pressions partielles pour chacun des gaz à l'équilibre dans un mélange préparé initialement à partir de 0,4 mole de CO et 0,2 mole de H₂O dans un volume de 51 à 500K.

h. Calculer :

- La constante d'équilibre K_c à 500K.
- L'enthalpie libre standard ΔG° de l'équilibre à 690 K et 500 K.

Exercice 02 :

On introduit dans un récipient de 0,5 L, 0,003 mole de PCl₅ à la température de 45°C. La pression totale est de 194 mmHg lorsque l'équilibre est établi.



Calculer : a- Les fractions molaires de chacun des constituants à l'équilibre.

b- Les pressions partielles de ces constituants dans le mélange à l'équilibre.

c- La constante K_p à l'équilibre.

d- Dans quel sens se déplace l'équilibre, si le volume du récipient devient égal à 1 litre, à la même température ?

Exercice 03 :

On considère la réaction suivante : $\text{BaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{BaO}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$

Dans lequel $K_p = 9,2$ à 700K, ($\Delta H = -10,3$ kcal).

a. Donner l'expression de K_p et Calculer K_p à 530 K.

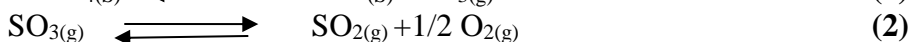
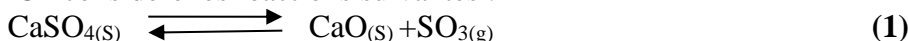
b. Ecrire la condition d'équilibre.

c. Calculer l'enthalpie libre standard ΔG° de l'équilibre à 530 K.

d. Calculer l'entropie standard ΔS° , en admettant que ΔH° de la réaction est constante entre 530K et 700K.

Exercice 04 :

On considère les réactions suivantes :



a. Calculer la variation d'enthalpie libre standard des réactions (1) et (2) à 1400 K (on considère que les enthalpies et les entropies de formation sont indépendantes de T).

Données	CaSO _{4(s)}	CaO _(s)	SO _{3(g)}	SO _{2(g)}	O _{2(g)}
ΔH_f° (kJ/mol)	-1432,7	-635,1	-395,8	-296,8	0
ΔS_f° (J/mol.K)	106,7	39,7	256,7	248,1	205,0

Calculer les constantes K_{p1} et K_{p2} à 1400 K.

b. Dans quel sens se déplace l'équilibre (2) lorsque la température augmente ?

c. On chauffe à 1400 K un récipient dans lequel on a fait le vide et où a été introduit du sulfate de calcium. Quelles seront les valeurs des pressions partielles des différents constituants du mélange gazeux à l'équilibre ?

d. Quelle réaction doit-on considérer à cette température pour décrire le système à l'équilibre. Evolution de $\frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}}$ avec T.