

Examen de la Deuxième Session de Thermodynamique Chimique

Durée : 02 heures (Documents autorisés : aucun)

Exercice 1 (5pts)

Un volume de 10 litres de gaz (supposé parfait) est comprimé de façon réversible et isotherme jusqu'à ce qu'il soit réduit au dixième de sa valeur initiale. La température du système est à 0°C et la pression initiale d'une atmosphère.

1. Calculer le travail mis en jeu lors de la compression. Indiquer si le gaz fournit ou reçoit du travail. (1,5pts)
2. Quelle est la variation de l'énergie interne du gaz ? (1,5pts)
3. Quelle est la quantité de chaleur échangée par le gaz ? Indiquer si le gaz fournit ou reçoit de la chaleur. Justifier le résultat en trois lignes au maximum. (2pts)
4. Quelle est la variation d'entropie du gaz ? Justifier le résultat en trois lignes maximum. (2pts)

Exercice 2 (5pts)

Soit l'équilibre polyphasé : $\text{ZnS (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{S (g)}$.

On donne certaines grandeurs thermodynamiques à 298K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
H ₂ S (g)	-22,2	205,6	36,0+0,0130T
Zn(s)		41,6	22,0+0,0113T
ZnS (s)	-184,1	57,7	53,6+0,0042T
H ₂ (g)		130,5	29,5-0,0008T

1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K et 1000 K (3pts)
2. Déterminer l'enthalpie libre standard de réaction à 1000 K (2pts).

Exercice 3 (8pts)

On introduit n moles d'un gaz diatomique A₂, supposé parfait, dans un récipient vide de volume V. On porte ce gaz à la température T. Il se dissocie alors, selon la réaction :

$\text{A}_2 \leftrightarrow 2\text{A}$. Soit α la fraction de A₂ dissocié.

1. Donner l'expression de la pression totale P du mélange à la température T. (2pts)
2. Calculer la valeur de α à 447°C, sachant que V=7,2 litres ; P=0,902 atmosphère ; masse de gaz introduit m=25,4grammes ; masse atomique de A : M=127. (2pts)
3. Calculer les valeurs des constantes K_p et K_c de l'équilibre de dissociation de A₂ à cette température. (2pts)
4. Le mélange étant à l'équilibre, on ajoute un gaz inerte, le volume et la température restant constants. Quel sera l'effet de cette addition sur l'équilibre (justifier brièvement la réponse) ? (2pts)

corrigé de la Thermodynamique de la 2^e
session: DEUG-AGRO₂.

Exercice 2

1. Calculons le travail de compression

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 2332,52 \text{ J} \quad (1 \text{ pt})$$

$W > 0$ donc le gaz reçoit du travail (0,5 pt)

2. Variation de l'énergie interne

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

La transformation étant isotherme donc

$$\Delta T = 0 \text{ d'où } \Delta U = 0 \quad (1,5 \text{ pts})$$

3. D'après le premier principe de la

$$\text{thermodynamique : } \Delta U = Q + W$$

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

$$Q = -2332,52 \text{ J} \quad (1,5 \text{ pts})$$

Au cours de la compression, le gaz reçoit du travail et en contre partie, il fournit la même quantité de chaleur ($Q = -W$)

Variation de l'entropie du gaz

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = - \frac{2332,52}{273} = -8,54 \text{ JK}^{-1} \quad (1,5 \text{ pt})$$

ΔS étant négative, l'entropie du système diminue au cours de la transformation. L'état final est, par conséquent, plus "ordonné" que l'état initial, car le gaz dispose d'un volume plus petit. 0,5 pt

Exercice 2
1. * Déterminons l'enthalpie standard de réaction à 298 K

D'après la loi de Hess :

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{S}) - \Delta H_f^\circ(\text{ZnS}) = -22,2 + 184,1$$

$$\Delta H_R^\circ = 161,9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2 \text{ pt})$$

* Déterminons l'enthalpie standard de réaction à 1000 K.

D'après la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_R^\circ(1000) = \Delta H_R^\circ(298) + \int_{298}^{1000} \Delta n C_p dT$$

$$\Delta H_R^\circ(1000) = 153,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(2 pt)

2. * Déterminons l'entropie standard de réaction à 298 K.

D'après la loi de Hess :

$$\Delta S_R^\circ(298) = S_f^\circ(\text{Zn}) + S_f^\circ(\text{H}_2\text{S}) - S_f^\circ(\text{ZnS}) - S_f^\circ(\text{H}_2)$$

$$\Delta S_R^\circ = 59,0 \text{ J K}^{-1}$$

(0,5 pt)

* Déterminons l'entropie standard de réaction à 1000 K

$$\Delta S_R^\circ(1000) = \Delta S_R^\circ(298) + \int_{298}^{1000} \Delta(n C_p) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_R^\circ(1000) = 43,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(0,5 pt)

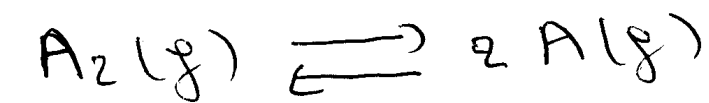
réaction à 2000 K

$$\Delta G^\circ_R(1000) = \Delta H^\circ_R(1000) - 1000 \times \Delta S^\circ_R(1000)$$

$$\Delta G^\circ_R(1000) = 110,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1pt)}$$

Exercice 3

1. Expression de la pression totale P à la température T



• n

$$n(1-\alpha)$$

$$2n\alpha$$

(1pt)

$$n_t = n(1+\alpha)$$

Le mélange gazeux est supposé parfait, pression totale P s'exprime par:

$$P = n(1+\alpha) \frac{RT}{V}$$

(1pt)

2. Calculons la valeur de α à 447°C

$$\alpha = \frac{PV}{nRT} - 1$$

$$n = \frac{m}{M_{A_2}} = \frac{m}{2M} \Rightarrow \alpha = \frac{2M}{m} \cdot \frac{PV}{RT} - 1$$

$$M = 127; m = 25,4g; P = 0,902 \text{ atm};$$

$$V = 7,2L; T = 720K; R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{d'où } \alpha = 0,1$$

(2pts)

K_p et K_c

$$K_p = \frac{P_A^2}{P_{A_2}}$$

$$P_A = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P; \quad P_{A_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta V}$$

$$K_p = 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \quad (1 \text{ pt})$$

$$K_c = 6,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (1 \text{ pt})$$

En ajoutant un gaz inerte, on augmente le nombre de moles de gaz donc l'équilibre va se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz i.e de la droite vers la gauche. (2pts)