Série 5 **Chimie Générale**

Corrigé type

EX01 :

1) La valeur de la constante des gaz parfaits (R) dans les conditions normales (TPN) :

   n = 1mole

   V_m = 22,4 litres/mole (volume molaire)

   P = 1 atm = $1{,}013.10^5$ Pa

   T = 0°C

   a) en $l.atm.mol^{-1}.K^{-1}$

   $PV = nRT \longrightarrow R = PV / nT$

   $R = (1.22{,}4) / (1.273) = 0{,}082\ l.atm.mol^{-1}.K^{-1}$

   b) en $J.\ mol^{-1}.K^{-1}$

   $R = (1{,}013.10^5.22{,}4.10^3) / (1.273) = 8{,}31\ J.\ mol^{-1}.K^{-1}$

   c) en $cal.mol^{-1}.K^{-1}$

   $R = 8{,}31 / 4{,}185 = 1{,}98\ cal.\ mol^{-1}.K^{-1}$

2) La valeur de volume molaire dans les conditions standards (P°=$1{,}013.10^5$Pa ; T=25°C)

   V_m (P° ; 273 K) = 22,4 l/mol : dans les conditions normales

   On a : $PV = nRT$ *et :* $n = 1$ *mole*

   $P°.V_m (P° ; 273\ K) = R.273$ ……. *(1)*

   $P°.V_m (P° ; 298\ K) = R.298$ …….. *(2)*

   (1) / (2) $\longrightarrow$ V_m (P° ; 298 K) = 24,45 l/mol

ExO2 :

Un gaz occupe un volume V_1 = 2 l

$P_1 = P_{ext}$ = 0,9 atm

P_{sup} = 1,5 atm d'une masse (m)

P_2 = 0,9 + 1,5 = 2,4 atm

On suppose que la température est constante : $T_1 = T_2 = T$

$$\left.\begin{array}{l} P_1V_1 = nRT \\ P_2V_2 = nRT \end{array}\right\} P_1V_1 = P_2V_2$$

$$V_2 = 0{,}75\ l$$

1) Si on enlève cette masse, le piston se déplace de l'état (2) vers l'état (1) :

$\delta W = -PdV \longrightarrow \int \delta W = -\int PdV$

$W = -\int (nRT/V).dV$ (le travail accompli contre cette masse)

$W = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -P_1V_1\ln(V_2/V_1)$

$W = -1{,}76\ l.atm$

$1\ l.atm = 101{,}3\ J$

W = -178,84 J

2) <u>L'énergie interne :</u> U

$\Delta U = W + Q$

On asupposé que la température est constante : $dU = n.C_v.dT$

C_v : capacité calorifique à volume constant

$\Delta U = n.C_v \int dT = n.C_v.\Delta T$

Si $T_1 = T_2$: $\Delta U = 0$

Donc l'énergie interne ne varie pas

<u>Ex03 :</u>

1) a) On a une transformation isotherme : T = cte : $T_1 = T_2 = 27°C = 300\ K$

Le gaz est parfait : $PV = nRT$

$$\left.\begin{array}{l} P_1V_1 = nRT \\ P_2V_2 = nRT \end{array}\right\} P_1V_1 = P_2V_2 \longrightarrow P_2 = 1{,}6\ atm$$

b) <u>Calcul de Q et W :</u>

$dU = n.C_v.dT$ $T = cte \longrightarrow \Delta U = 0$

$dU = \delta W + \delta Q = 0 \longrightarrow \delta W = -\delta Q$

$\delta W = -PdV \longrightarrow W = \int \delta W = -\int PdV = -\int (nRT/V).dV = -nRT\ln(V_2/V_1)$

$P_1V_1 = nRT$: $W = -P_1V_1\ln(V_2/V_1) \longrightarrow$ W = -Q = 3,76 l.atm = 380,88 J

c) <u>Calcul de ΔU et ΔH :</u>

$T = cte \longrightarrow \Delta U = 0$

$dH = nC_p.dT \longrightarrow \Delta H = 0$

2) <u>Compression adiabatique :</u> Q = 0

a) Calcul de la pression et température finales :

$PV^{\gamma} = cte = K$ et : $\gamma = C_p / C_v = 1,4$

$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \longrightarrow P_2 = P_1(V_1/V_2)^{\gamma}$

$P_2 = 1(8/5)^{1,4} \longrightarrow P_2 = 1,93\ atm$

- Température finale : T_2

$TV^{\gamma-1} = K \longrightarrow T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$

$T_2 = 362,05\ K = 89,05\ °C$

b) Calcul de travail et la chaleur :

Transformation adiabatique : Q = 0

$\Delta U = W = \int nCv.dT = nC_v.\ \Delta T = nC_v\ (T_2 - T_1)$

$n = P_1V_1/RT_1$: $W = (P_1V_1/RT_1).C_v.(T_2 - T_1)$

c) L'énergie interne : $\Delta U = W$

<u>Ex04 :</u>

1) Pour une transformation isobare, la variation de l'entropie est donnée par :

$$\delta S = \frac{dQ}{T} \qquad \text{avec : } dQ = nCp.dT$$

$$\Delta S = S2 - S1 = \int_{T1}^{T2} \frac{dQ}{T} = \int_{T1}^{T2} nCp.dT/T$$

$$\Delta S = nCp.\ln\left(\frac{T2}{T1}\right) = (10/32).29,26.\ln\left(\frac{273}{293}\right)$$

$$\Delta S = 2,207\ \ J.K^{-1}$$

2) Pour une transformation isochore, la variation de l'entropie est donnée par :

$$dQ = nCv.dT \qquad \text{avec : } C_p - C_v = R$$

$$\Delta S = S2 - S1 = \int_{T1}^{T2} \frac{dQ}{T} = \int_{T1}^{T2} n(Cp - R).dT/T$$

$$\Delta S = n(Cp - R).\ln\left(\frac{T2}{T1}\right) = (10/32).(29,26 - 8,31).\ln\left(\frac{273}{293}\right)$$

$$\Delta S = 1,52\ \ J.K^{-1}$$

Ex05 :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \Longleftrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

1) L'enthalpie standard de la réaction se calcule à partir des enthalpies de formations des constituants de la réaction (loi de Hess) à 298 K (T= 25°C) :

$$\Delta H_r° = \Sigma\Delta H_f°(Produits) - \Sigma\Delta H_f°(Réactifs)$$

$$\Delta H_r° = \Delta H_f°(CH_3OH_{(g)}) - \Delta H_f°(CO_{(g)}) - 2\Delta H_f°(H_{2(g)})$$

Mais : $\Delta H_f°(H_{2(g)}) = 0$

$\Delta H_r° = -201 - (-110,6) = -90,4\ KJ.mol^{-1} < 0$

La réaction est exothermique

2) <u>Calcul de l'entropie standard de la réaction :</u>

$$\Delta S_r° = \Sigma S°(Produits) - \Sigma S°(Réactifs)$$

$$\Delta S_r° = S°(CH_3OH_{(g)}) - S°(CO_{(g)}) - 2S°(H_{2(g)})$$

$$\Delta S_r° = 240 - 198 - 2(131)$$

$\Delta S_r° = -220\ J.K^{-1}.mol^{-1} < 0$

$\Delta S_r°$ est du à la diminution de désordre (3 moles de gaz donnent 1 mole de CH_3OH)

3) <u>L'enthalpie libre standard de la réaction :</u>

$$\Delta G_r° = \Delta H_r° - T\Delta S_r° = -90,4 - 298(220.10^{-3})$$

$\Delta G_r° = -24,8\ KJ.mol^{-1} < 0$ La réaction est spontannée

4) <u>La constante d'équilibre K_0 à 298 K :</u>

$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT.ln\ K_0 = 0$ à l'équilibre

$\Delta G_r° = - RT.ln\ K_0 \longrightarrow K_0 = e^{-\Delta Gr°/RT}$

$K_0 = 2,3.10^4$

Cette valeur indique que l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de CH_3OH (sens directe).