

Module 4.4 : Introduction à la thermodynamique

- 4.4.1. Un système donné gagne 250 kJ d'énergie sous forme de chaleur en effectuant un travail de 500 kJ. Quelle est la variation d'énergie interne ?

$$\Delta U = q + W = 250 \text{ kJ} - 500 \text{ kJ} = -250 \text{ kJ}$$

- 4.4.2. Dans ces couples, entourez la substance dont l'entropie molaire est la plus élevée :

a) CO_2 à 25°C sous 1 atm ou CO_2 à 25°C sous 3 atm

sous 1 atm car dispersion = désordre

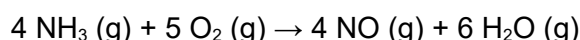
b) He à 100°C sous 1 atm ou He à 25°C sous 1 atm

à 100°C car agitation = désordre

c) Br_2 (l) ou Br_2 (g)

à l'état gazeux car entropie $g > l > s$

- 4.4.3. Calculez, à partir des énergies libres standards de formation des réactifs et des produits, l'énergie libre de la réaction d'oxydation de l'ammoniac :



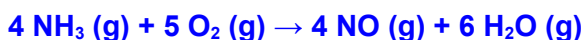
et dites si celle-ci est spontanée.

$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = -16,45 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ(\text{NO}) = 86,55 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -228,57 \text{ kJ/mol}$$

Stratégie : Trouver dans la table les énergies libres de formation et appliquer

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta_f G^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta_f G^\circ(\text{réactifs})$$

Résolution :



$$\Delta_f G^\circ [\text{kJ/mol}] \quad -16,45 \quad 0 \quad 86,55 \quad -228,57$$

$$\Delta_r G^\circ = (6 \cdot (-228,57) + 4 \cdot 86,55) - (4 \cdot (-16,45) + 5 \cdot 0) = -959,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow \text{spontané}$$

- 4.4.4. Une table indique que pour la combustion du méthane, à 25°C, $\Delta_c S^\circ = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_c H^\circ = -889 \text{ kJ/mol}$. Montrez par un calcul que cette réaction est spontanée.

$$\Delta_c G^\circ = \Delta_c H^\circ - T \cdot \Delta_c S^\circ = -889000 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -816 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c G^\circ < 0 \Rightarrow \text{spontané}$$

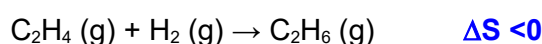
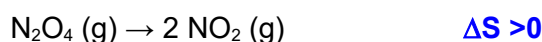
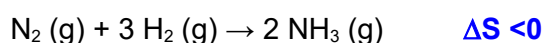
- 4.4.5. On réalise la réaction exothermique suivante : $\text{Mg (s)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{MgCl}_2 \text{ (aq)}$ dans un cylindre à piston. On observe que le piston est soulevé au moment de la création du gaz. Dites si l'énergie interne du système a augmenté ou diminué au cours de la réaction et justifiez votre réponse.

exothermique => perd de la chaleur

déplacement du piston => fournit un travail

=> double perte d'énergie donc U a diminué

- 4.4.6. Prévoyez si, lors des réactions suivantes, l'entropie augmentera ou diminuera :



- 4.4.7. Soit la réaction suivante effectuée à 25°C : $\text{O}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ CO (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$

- Calculez l'enthalpie et dites si la réaction est exo ou endothermique.
- Calculez l'entropie de la réaction,
- Calculez l'énergie libre de Gibbs et dites si la réaction est spontanée.

Stratégie :

Appliquer **$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$**

$\Delta_r S^\circ = \sum n \Delta_f S^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta_f S^\circ(\text{réactifs})$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

Résolution :

	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$+ 2 \text{ CO (g)}$	$\rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ/mol}$	0	-110,53	-393,51
$\Delta_f S^\circ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	205,14	197,67	213,74

a) $\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-393,51) - (2 \cdot (-110,53)) = -565,96 \text{ kJ}$

$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 213,74 - (205,14 + 2 \cdot 197,67) = -173,00 \text{ J / K}$

b) $\Delta_r G^\circ = -92220 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot (-173 \text{ J/K}) = -40,7 \text{ J}$