



2^{ème} Année Chimie

Thermodynamique & Cinétique chimique

Corrigé type

Exercice N°1 :

a) Le système global est isolé : $\Delta U = 0$ (1)

$n_1 C_{vm} (T_f - T_0) + n_2 C_{vm} (T_f - T_0) = 0$, Donc : $T_f = T_0 = 300K$ (1)

(6/6) Le mélange est assimilé à un gaz parfait unique :

$P_f(2V_0) = (n_1 + n_2)RT_0 = P_1V_0 + P_2V_0$, d'où : $P_f = \frac{P_1 + P_2}{2} = 20 \text{ bar}$ (1)

chaque gaz a pour pression partielle : $P_{H_2} = x_1 \cdot P_f = \frac{n_1 RT_0}{2V_0} = \frac{P_1}{2} = 5 \text{ bar}$ (1)

$P_{Ar} = x_2 \cdot P_f = \frac{n_2 RT_0}{2V_0} = \frac{P_2}{2} = 15 \text{ bar}$ (1)

b) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$
 $dU = -PdV + TdS = 0 \Rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = n_1 R \ln 2 + n_2 R \ln 2 = 92,4 \text{ J/K}$ (1)

Exercice N°2 :

a) Dessons un tableau d'avancement :

	$2H_2(g)$	+	$O_2(g)$	\longrightarrow	$2H_2O(l)$			
E.I	10		$\frac{n}{5} = 2$				$N_2(g)$	Total gaz.
							$\frac{4n}{5} = 8$	20 (0,5)
E.F	6		$\frac{n}{5} = 2$		2		$\frac{4n}{5} = 8$	2n - 2 (0,5)
			0		4		8	14 (0,5)

L'évolution est isotherme isobare et les pressions partielles s'expriment selon :

$P_i = x_i \cdot P = x_i P^0$ (0,25)

* Dans l'E.I. : $P_{H_2}^{E.I} = \frac{10}{20} P^0 = 0,50 \text{ bar}$ (0,25)
 $P_{O_2}^{E.I} = \frac{2}{20} P^0 = 0,10 \text{ bar}$ (0,25)
 $P_{N_2}^{E.I} = \frac{8}{20} P^0 = 0,40 \text{ bar}$ (0,25)
 $\sum P_i = 1 \text{ bar}$

* Dans l'E.F. : $P_{H_2}^{E.F} = \frac{6}{14} P^0 = 0,43 \text{ bar}$ (0,25)
 $P_{N_2}^{E.F} = \frac{8}{14} P^0 = 0,57 \text{ bar}$ (0,25)
 $\sum P_i = 1 \text{ bar}$

Le potentiel chimique de chaque constituant est : $\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln a_i$ (0,15)

* Dans l'état initial (E.I) : $\mu_{H_2}^{E.I} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{P_{H_2}^{E.I}}{P^0}$ et de même pour $\mu_{O_2}^{E.I}$ et $\mu_{N_2}^{E.I}$ (0,15)

* Dans l'état final (E.F) : $\mu_{H_2O}^{E.F} = \mu_{H_2O}^0$ et $\mu_{H_2}^{E.F} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{P_{H_2}^{E.F}}{P^0}$ et de même pour $\mu_{N_2}^{E.F}$ (0,15)



Le système a vu son enthalpie libre varier de :

$$\Delta G = \left(\sum_i n_i \mu_i \right)_{EF} - \left(\sum_i n_i \mu_i \right)_{EI} = 6\mu_{H_2}^{EF} + 4\mu_{H_2O}^{EF} + 8\mu_{N_2}^{EF} - 10\mu_{H_2}^{EI} - 2\mu_{O_2}^{EI} - 8\mu_{N_2}^{EI}$$

$$T = \text{Constante} \Rightarrow \Delta G = 4\mu_{H_2O}^{\circ} - 4\mu_{H_2}^{\circ} - 2\mu_{O_2}^{\circ} + 6RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^{\circ}} + 8RT \ln \frac{P_{N_2}}{P^{\circ}} - 10RT \ln \frac{P_{H_2}^{EI}}{P^{\circ}} - 2RT \ln \frac{P_{O_2}^{EI}}{P^{\circ}} - 8RT \ln \frac{P_{N_2}^{EI}}{P^{\circ}}$$

Soit :

$$\Delta G_1 = 2\Delta_r G^{\circ} + RT \left[6 \ln \frac{6}{14} + 8 \ln \frac{8}{14} - 10 \ln \frac{10}{20} - 2 \ln \frac{2}{10} - 8 \ln \frac{8}{20} \right]$$

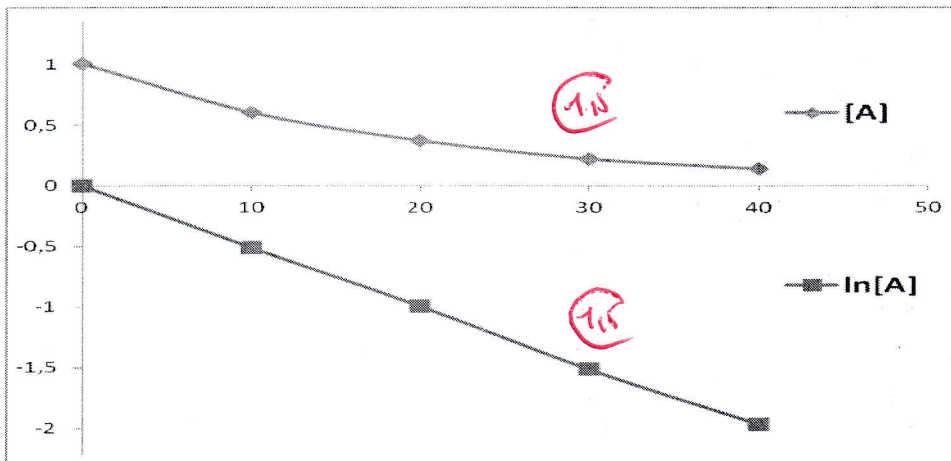
$$\Rightarrow \Delta G = 2\Delta_r G^{\circ} + 23 \text{ (KJ/mole)}$$

b) Une évolution spontanée à T et P fixés suppose que l'enthalpie libre du système ne puisse que diminuer

$$\Delta G < 0 \Rightarrow 2\Delta_r G^{\circ} + 23 < 0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^{\circ} < -11,5 \text{ KJ/mole}$$

Exercice N°3 :



$$v_{25} = \frac{-(0,22 - 0,37)}{10} = 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$

Ln[A] = f(t) est une droite, donc l'ordre de la réaction par rapport à A est "1".

La constante de vitesse $k = 0,0515 \text{ s}^{-1}$