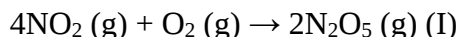


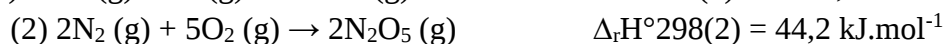
Contrôle

EXO 1

On considère la réaction suivante :



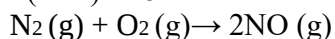
1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ 298(\text{I})$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes données à 298 K :



2- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (I) à 350 K.

3- Calculer l'énergie interne standard de la réaction (I) à 350 K.

4- Calculer l'enthalpie libre standard (ΔG°) à 25°C de la réaction suivante :



Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- Capacités calorifiques en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: $\text{NO}_2(\text{g})$: 37,2 ; $\text{O}_2(\text{g})$: 29,4 ; $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$: 84,5

- $S^\circ 298(\text{NO}, \text{g}) = 210,42 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- $S^\circ 298(\text{N}_2, \text{g}) = 191,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- $S^\circ 298(\text{O}_2, \text{g}) = 204,82 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

EXO 2

Le volume molaire partiel du benzène (1) dans le cyclohexane (2) à 30°C est exprimé par la relation :

$$\bar{V}_1 = 92,6 - 5,28 x_1 + 2,64 x_1^2 (\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$$

Exprimer le volume molaire partiel du cyclohexane en fonction de sa fraction x_2 . Le volume molaire du cyclohexane pur est égal à $109,41 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

EXO 3

A 25°C, les pressions de vapeur de l'acétonitrile et de l'eau, au-dessus d'un mélange d'acétonitrile (composé 1) et d'eau (composé 2) de fraction molaire en acétonitrile égale à $x_1=0,395$, sont respectivement égales à $P_1=9,727 \text{ kPa}$ et $P_2=2,874 \text{ kPa}$. A la même température, les pressions de vapeur de l'acétonitrile et de l'eau pures sont respectivement égales à $P_1^*=11,983 \text{ kPa}$ et $P_2^*=3,166 \text{ kPa}$.

1°/ Est ce que le mélange considéré est idéal ? justifier.

2°/ Calculer les coefficients d'activité de chaque constituant de la solution (Référence : corps pur).

3°/ Calculer l'enthalpie libre de mélange et l'enthalpie libre d'excès pour cette solution.

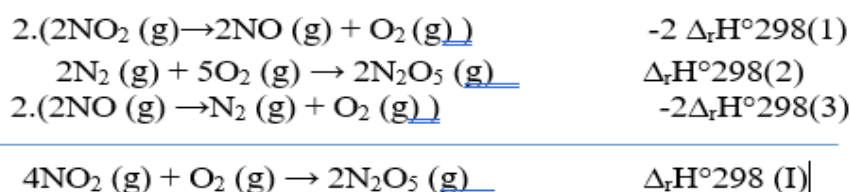
4°/ Sachant que l'enthalpie de mélange de cette solution est égale à $876,1 \text{ J.mol}^{-1}$, en déduire la valeur de l'entropie de mélange et de l'entropie d'excès.

Bon courage

Corrigé Type du Contrôle

EXO 1

1-



$$(I) = -2.(1) + (2) - 2.(3)$$

$$\Delta_r H^\circ 298 = -2\Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(2) - 2\Delta_r H^\circ(3)$$

$$\Delta_r H^\circ 298 = -88,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

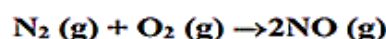
2- $\Delta_r H^\circ_{350} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{350} [2.C_p(\text{N}_2\text{O}_5, \text{g}) - C_p(\text{O}_2, \text{g}) - 4C_p(\text{NO}_2, \text{g})] .dT$

$\Delta_r H^\circ_{350} = -89,08 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3- $\Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r v_g .RT$ avec $\Delta_r v_g = -3$

$\Delta_r U^\circ_{350} = \Delta_r H^\circ_{350} - \Delta_r v_g .R .350$ $\Delta_r U^\circ_{350} = -80,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4-



$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \times s^\circ_{298}(\text{NO g}) - s^\circ_{298}(\text{N}_2 \text{g}) - s^\circ_{298}(\text{O}_2 \text{g})$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \times 210,42 - 191,31 - 204,82 = 24,7 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 180,5 - 298.24,7.10^{-3}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 173,139 \text{ KJ/mol}$$

Exo 2

$$\bar{V}_1 = 92,6 - 5,28 x_1 + 2,64 x_1^2$$

on a : $x_1 . d\bar{V}_1 + x_2 . d\bar{V}_2 = 0$

$d\bar{V}_1 = (-5,28 + 5,28 x_1) dx_1$

$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$

$dx_1 = -dx_2$

$$d\bar{V}_1 = [-5,28 + 5,28(1 - x_2)] (-dx_2)$$

$$= (+5,28 - 5,28(1 - x_2)) dx_2$$

$$= 5,28 dx_2 - 5,28 dx_2 + (5,28 x_2) dx_2$$

donc :

$$x_1 (5,28 x_2) dx_2 + x_2 \cdot d\bar{V}_2 = 0 \quad 0,5$$

$$(1-x_2) (5,28 x_2) dx_2 + x_2 \cdot d\bar{V}_2 = 0$$

$$-d\bar{V}_2 = 5,28(1-x_2) dx_2 \quad 0,5$$

$$d\bar{V}_2 = 5,28(x_2 - 1) \cdot dx_2 \quad 0,5$$

$$\bar{V}_2 \Big|_{x_2}^{\bar{V}_2} = 5,28 \left(\frac{x_2^2}{2} - x_2 \right) \Big|_{x_2} \quad (1)$$

$$(1) \quad \bar{V}_2 - \bar{V}_2^0 = 5,28 \left(\frac{x_2^2}{2} - x_2 \right) - 5,28 \left(\frac{1}{2} - 1 \right)$$

$$= 2,64 x_2^2 - 5,28 x_2 + 2,64$$

$$\bar{V}_2 = 2,64 x_2^2 - 5,28 x_2 + 112,05$$

(1)

EXO 3

(1) Acétonitrile : $x_1 = 0,395$ $P_1 = 9,727 \text{ kPa}$ $P_1^* = 11,983 \text{ kPa}$

(2) Eau : $x_2 = 0,605$ $P_2 = 2,874 \text{ kPa}$ $P_2^* = 3,166 \text{ kPa}$

1°) - Pour que le mélange soit idéal, il faut que P_i vérifie la loi de **RAOULT** : $P_i^R = x_i^{\text{liq}} P_i^*$

On a : $\begin{cases} P_1 = 9,727 \text{ kPa} \\ x_1^{\text{liq}} P_1^* = 0,395 \times 11,983 = 4,733 \end{cases} \Rightarrow P_1 \neq x_1^{\text{liq}} P_1^*$

Et : $\begin{cases} P_2 = 2,874 \text{ kPa} \\ x_2^{\text{liq}} P_2^* = 0,605 \times 3,166 = 1,915 \end{cases} \Rightarrow P_2 \neq x_2^{\text{liq}} P_2^*$

Alors : la loi de **RAOULT** n'est pas vérifiée

Par suite : le mélange n'est pas idéal.

2°) - Référence au constituant pur : γ_i mesure l'écart par rapport à la loi de **RAOULT**

$$P_i (\text{Réelle}) = a_i \cdot P_i^* = \gamma_i \cdot x_i^{\text{liq}} \cdot P_i^* = \gamma_i \cdot P_i (\text{idéale})$$

$$\gamma_i = \frac{P_i (\text{réelle})}{P_i (\text{idéale})}$$

$$\begin{cases} \gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^*} = \frac{9,727}{4,733} = 2,055 \\ \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2 P_2^*} = \frac{2,874}{1,915} = 1,499 \end{cases}$$

3°) - ➤ L'enthalpie libre du mélange :

Pour une mole de mélange :

$$\text{On a : } \Delta G_m = \bar{G}_F - \bar{G}_I = RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$$

$$\text{Donc : } \Delta G_m = RT [x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2)]$$

$$\text{A.N: } \Delta G_m = 8,314 \times 298 \times [0,395 \ln(0,395 \times 2,055) + 0,605 \ln(0,605 \times 1,499)]$$

$$\text{Donc : } \Delta G_m = -350 \text{ J/mol}$$

➤ L'enthalpie libre d'excès du mélange :

$$\begin{aligned} \text{On a : } \Delta G^E &= \Delta G_m^R - \Delta G_m^{\text{id}} \\ &= RT [x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2)] - RT [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \\ &= RT [x_1 \ln(\gamma_1) + x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) + x_2 \ln(\gamma_2)] - RT [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \end{aligned}$$

$$\text{Donc : } \Delta G^E = RT [x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)]$$

$$\text{A.N : } \Delta G^E = 8,314 \times 298 \times [0,395 \ln(2,055) + 0,605 \ln(1,499)]$$

$$\text{Donc : } \Delta G^E = 1311 \text{ J/mol}$$

4°) - ➤ L'entropie du mélange :

$$\text{On a : } \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\text{Donc : } \Delta S_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T} = \frac{876,1 + 350}{298}$$

$$\text{Par suite : } \Delta S_m = 4,114 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

➤ L'entropie d'excès du mélange :

$$\text{On a : } \Delta G_m^E = \Delta H_m^E - T \Delta S_m^E \Rightarrow \Delta S_m^E = \frac{\Delta H_m^E - \Delta G_m^E}{T} = \frac{\Delta H_m^E - \Delta G_m^E}{T} = \frac{876,1 - 1311}{298}$$

$$\text{Donc : } \Delta S_m^E = -1,460 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

