

Exercice 1. Variation d'entropie d'un corps pur

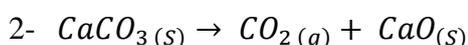
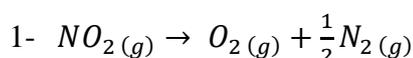
On chauffe 10 g de dioxygène de 20 à 100 °C. Calculer la variation d'entropie correspondante dans le cas d'une transformation :

- a- A pression constante.
b- A volume constant.

On donne : $C_p O_{2(g)} = 29,37 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2. Variation d'entropie d'une réaction chimique

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociations des composés NO₂(g) et CaCO₃ (s) selon les schémas réactionnels suivants :



Comparer ces variations d'entropie et commenter.

Données: $S_{f,N_2(g)}^\circ = 45,84 \text{ u.e}$; $S_{f,O_2(g)}^\circ = 49,08 \text{ u.e}$; $S_{f,NO_2(g)}^\circ = 57,43 \text{ u.e}$.

$S_{f,CO_2(g)}^\circ = 51,13 \text{ u.e}$; $S_{f,CaO(s)}^\circ = 9,50 \text{ u.e}$; $S_{f,CaCO_3(s)}^\circ = 22,22 \text{ u.e}$. (u.e= unité d'entropie)

Exercice 3 : Entropie d'un mélange / Entropie de changement d'état

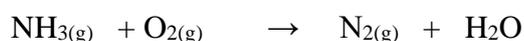
1- Si on mélange 2Kg d'eau à 90°C avec 3Kg d'eau à 10°C, à pression atmosphérique. Quelle sera la variation d'entropie totale résultant de ce processus ? $C_p \text{ eau} = 1 \text{ cal. K}^{-1} . \text{g}^{-1}$.

2- Calculer la variation d'entropie pour une mole d'eau lors de sa solidification à -20°C et à la pression atmosphérique. L'eau est initialement à 20°C.

Données : $\Delta H_{fus,0^\circ C}^0 = 6019 \text{ J.mol}^{-1}$; $C_p(H_2O_l) = 75,24 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$; $C_p(H_2O_s) = 33,58 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$

Exercice 4. Variation d'entropie d'une réaction chimique avec changement d'état

Soit la réaction suivante, calculer sa variation d'entropie standard :



- a- A la température de 25°C.
b- A la température de 127°C.

	NH _{3(g)}	O _{2(g)}	N _{2(g)}	H _{2O (l)}	H _{2O(g)}
$S_{f,298K}^0 (\text{J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1})$	192,60	205,00	191,50	69,94	
$C_p (\text{J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1})$	35,10	29,37	29,12	75,29	33,58

L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 100°C: $\Delta H_{vap,100^\circ C}^0 = 40,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

SOLUTIONS**Solution 1:**

a- Pour une transformation isobare, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nC_P \frac{dT}{T} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 10 \times \frac{29,37}{32} \ln \frac{373}{293} = 2,22 J.K^{-1}$$

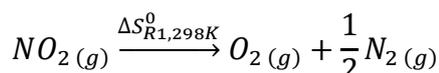
b- Pour une transformation isochore, la variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T} = n(C_P - R) \ln \frac{T_2}{T_1} = 10 \times \frac{29,26 - 8,32}{32} \ln \frac{373}{293} = 1,59 J.K^{-1}$$

$$\text{Relation des unités : } \Delta S_2 = g \times \frac{J.K^{-1}.mol^{-1}}{g.mol^{-1}} \ln \frac{K}{K} = J.K^{-1}$$

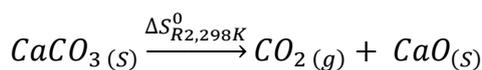
Calcul de Cv :

D'après la relation de Mayer : $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$

Solution 2:

D'après la loi de Hess:

$$\Delta S_{R1,298}^0 = \left(\sum n_i S_{f,produits}^0 \right) - \left(\sum n'_i S_{f,réactifs}^0 \right) = \frac{1}{2} S_{f,N_2(g)}^0 + S_{f,O_2(g)}^0 - S_{f,NO_2(g)}^0 = 14,57 cal.K^{-1}$$



$$\Delta S_{R2,298}^0 = \left(\sum n_i S_{f,produits}^0 \right) - \left(\sum n'_i S_{f,réactifs}^0 \right) = S_{f,CO_2(g)}^0 + S_{f,CaO(s)}^0 - S_{f,CaCO_3(s)}^0$$

$$\Delta S_{R2,298}^0 = 38,41 cal.K^{-1}$$

$\Delta S_{R1,298}^0$ de $NO_2(g)$ est plus petite que celle de $\Delta S_{R2,298}^0$ de $CaCO_3(s)$ ce qui nous mène à conclure que la mesure du désordre moléculaire d'une réaction de dissociation d'un gaz est plus petite que celle d'un solide.

Solution 3:**1- L'entropie du mélange ΔS_T**

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\text{Calcul de } T_{\text{éq}} : T_{\text{éq}} = \frac{m_1.T_1 + m_2.T_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow T_{\text{éq}} = \frac{2 \times 363 + 3 \times 283}{2 + 3} = 315K$$

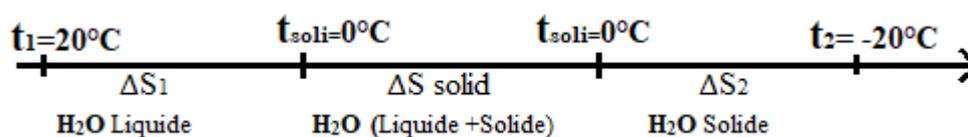
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{éq}}} m C_P \frac{dT}{T} = 2 \cdot 10^3 \times 1 \times \ln \frac{315}{363} = -283,66 \text{ Cal. K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{\text{éq}}} m C_P \frac{dT}{T} = 3 \cdot 10^3 \times 1 \times \ln \frac{315}{283} = 321,38 \text{ Cal. K}^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 37,72 \text{ Cal. K}^{-1}$$

2- L'entropie de solidification d'une mole d'eau :

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_{\text{solid}} + \Delta S_2$$



$$\Delta S_T = \int_{T_1}^{T_{\text{solid}}} n C_{P_{H_2O(L)}} \frac{dT}{T} + \frac{n \Delta H_{\text{solidification}}}{T_{\text{solid}}} + \int_{T_{\text{solid}}}^{T_2} n C_{P_{H_2O(s)}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_T = n C_{P_{H_2O(L)}} \ln \frac{T_{\text{solid}}}{T_1} - \frac{n \Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{solid}}} + n C_{P_{H_2O(s)}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{solid}}}$$

$$\Delta S_T = 1 \times 75,24 \ln \frac{273}{293} - \frac{1 \times 6019}{273} + 1 \times 33,58 \ln \frac{253}{273} = -29,92 \text{ J. K}^{-1}$$

Solution 4:

a) Il faut équilibrer la réaction avant de calculer sa variation d'entropie :



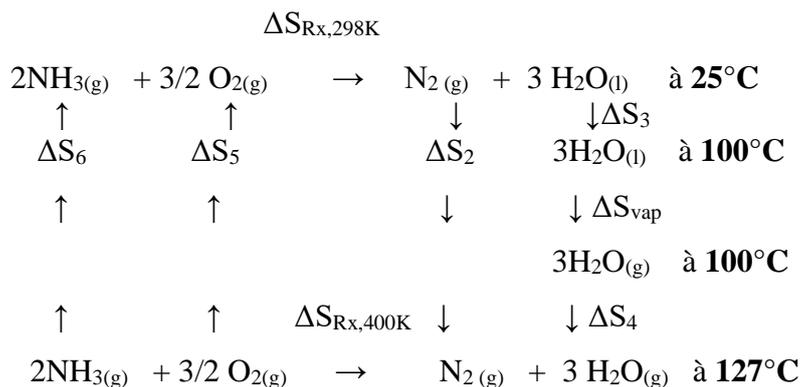
D'après la loi de Hess:

$$\Delta S_{R,298}^0 = \left(\sum n S_{f,\text{produits}}^0 \right) - \left(\sum n S_{f,\text{réactifs}}^0 \right)$$

$$\Delta S_{R,298}^0 = (3 \cdot S_{f,H_2O(l)}^0 + S_{f,N_2(g)}^0) - (2 \cdot S_{f,NH_3(g)}^0 + \frac{3}{2} \cdot S_{f,O_2(g)}^0)$$

$$\Delta S_{R,298}^0 = -291,38 \text{ J.K}^{-1}$$

b) $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta S_{R,400K} = ?$



$$\sum \Delta S_{\text{Cycle}}^0 = -\Delta S_{R,400}^0 + \Delta S_{R,298}^0 + \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 + \Delta S_{\text{vap}}^0 + \Delta S_4^0 + \Delta S_5^0 + \Delta S_6^0 = 0$$

$$\Delta S_{R,400}^0 = \Delta S_{R,298}^0 + \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 + \Delta S_{\text{vap}}^0 + \Delta S_4^0 + \Delta S_5^0 + \Delta S_6^0$$

$$\Delta S_{R,400}^0 = \Delta S_{R,298}^0 + C_{p(\text{N}_2)} \ln \frac{400}{298} + 3C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} \ln \frac{373}{298} + \frac{3\Delta H_{\text{vap}}^0}{T_{\text{vap}}} + 3C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} \ln \frac{400}{373} - \frac{3}{2} C_{p(\text{O}_2)} \ln \frac{400}{298} - 2C_{p(\text{NH}_3)} \ln \frac{400}{298}$$

$$\Delta S_{R,400}^0 = 67,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$