

Université Mohamed khider- Biskra
Faculté des sciences et la technologie
Département de chimie d'industrielle

**«EXERCICES ET PROBLEMES
CORRIGES DE THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE»**

1^{eres} années universitaires sciences et techniques

Présentée par : Docteur Diafi Malika

AVANT-PROPOS

Ce polycopié est plus spécialement destiné aux étudiants de première année universitaire, il intéresse notamment les étudiants en sciences techniques et ceux qui préparent le tronc commun LMD

Chaque chapitre est précédé d'un recueil d'exercices types avec solution détaillée, pour servir de guide dans la résolution des autres problèmes

Ainsi ce polycopié pourra constituer un instrument efficace pour l'étudiant qui a la filière génie des procédés et a la spécialité chimie

TABLE DES MATIRES

Chapitre I : Rappels Mathématiques

Exercice 1	1
Exercice 2	2
Exercice 3	2
Exercice 4	3

Chapitre II : Mélange de gaz parfait

Exercice 1	5
Exercice 2	6
Exercice 3	7
Exercice 4	8

Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique

Exercice 1	10
Exercice 2	10
Exercice 3	13
Exercice 4	16

Chapitre III : Thermochimie (Enthalpies de réaction)

Exercice 1	17
Exercice 2	18
Exercice 3	19
Exercice 4	20
Exercice 5	21
Exercice 6	21
Exercice 7	23
Exercice 8	24
Exercice 9	24
Exercice 10	24

Chapitre IV :Deuxième principe de la thermodynamique

a. Entropie

Exercice 1	26
Exercice 2	26
Exercice 3	28

b. Enthalpie libre et équilibres chimiques

Exercice 1	29
Exercice 2	30
Exercice 3	31
Exercice 4	32
Exercice 5	33
Exercice 6	33
Exercice 7	34

Références Bibliographiques

Chapitre I : Rappels Mathématiques

Exercice 1.

Vérifier que l'expression : et la D.T.E d'une fonction $f(x, y)$

$$\frac{x}{(x^2 + y^2)} dx + \frac{y}{(x^2 + y^2)} dy$$

Montrer que cette fonction $f(x,y)$ peut se mettre sous la forme :

$$f(x,y) = -\frac{1}{2(x^2 + y^2)} + c$$

Solution :

Calculons les dérivées partielles secondes :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{x}{x^2 + y^2} \right] = \frac{-x[2(x^2 + y^2)]2y}{(x^2 + y^2)^4} = -\frac{4xy}{(x^2 + y^2)^3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{y}{x^2 + y^2} \right] = \frac{-y[2(x^2 + y^2)]2x}{(x^2 + y^2)^4} = -\frac{4xy}{(x^2 + y^2)^3}$$

Les dérivées partielles sont égales, donc $z=f(x, y)$ est une D.T.E

D'ou
$$\Phi dz = \int_0^x M dx + \int_0^y N dy$$

Avec
$$\int_0^x M dx = \frac{x}{(x^2 + y^2)^2} dx, \int_0^y N dy = \frac{y}{(x^2 + y^2)^2} dy$$

Faisons un changement de variables :

On pose : $u = (x^2 + y^2)^2 \rightarrow \frac{du}{dx} = 2(x^2 + y^2)2x$

$$dx = \frac{du}{4x(x^2 + y^2)} = \frac{du}{4x\sqrt{u}} \rightarrow x dx = \frac{du}{4\sqrt{u}}$$

$$\int \frac{x}{(x^2 + y^2)^2} dx = \int \frac{du}{4u\sqrt{u}} = \frac{1}{4} \left[-\frac{2}{\sqrt{u}} \right] + c_1$$

$$\int \frac{y}{(x^2 + y^2)^2} dy = \int \frac{du}{4u\sqrt{u}} = \frac{1}{4} \left[-\frac{2}{\sqrt{u}} \right] + c_2$$

$$\int_0^x M dx = -\frac{1}{2\sqrt{u}} + c_1 = \frac{1}{2(x^2 + Y^2)} + C_1$$

$$\int_0^y N dy = -\frac{1}{2\sqrt{u}} + c_2 = \frac{1}{2(x^2 + Y^2)} + C_2$$

Exercice 2.

Soient :

a) $dA = (2xy + 3y^2)dx + (x^2 + y^2)dy$

b) $dB = (2x + 3y^2)dx + (2xy)dy$

Sont-elles des différentielles totales exactes !

Solution :

a)

$$\frac{\partial}{\partial y}(2xy + 3y^2) = 2x + 6y$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(x^2 + y^2) = 2y$$

Sont-Elles des différentielles totales exactes

b)

$$\frac{\partial}{\partial y}(x^2 + y^2) = 2y$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(2xy) = 2y$$

Elles sont égales donc elles sont différentielle totale exacte

Exercice 3

Démontrer cette relation entre les coefficients thermiques C_p , C_v , et h

$$h = (c_v - c_p)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Solution :

Par définition

$$H=U+PV$$

On en déduit donc :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + \delta W + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

La variation d'enthalpie au cours d'une transformation élémentaire peut s'écrire :

$$dH = C_v dT + l dV + V dP \quad (a)$$

Ou
$$dH = C_p dT + (V+h) dP \quad (b)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Si on remplace dP par son expression (c), les équations (a) et (b) deviennent :

$$dH = \left[c_v + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left[l + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

Et

$$dH = \left[c_p + (h + V) \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left[(h + V) \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

On en déduit que

$$h = \left[(c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \right]$$

Exercice 4.

Démontrer les relations suivantes :

1.

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P$$

2.

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

3.

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$$

Solution.

1. Si on exprime les énergies en fonction de T et V :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{avec} \quad \delta W = -Pdv \quad \text{et} \quad \delta Q = CvdT + ldv$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P$$

On en déduit

$$l = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

2. Si on exprime les énergies en fonction de T et P :

$$\delta W = -PdV = -P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right]$$

Donc

$$dU = \left[C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP$$

Et

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left[C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left[h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$$

On en déduit :

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

3. On a vu que $dH = \delta Q + VdP$

En exprimant δQ en fonction de P et T on a : $dH = c_p dT + (h+v)dP$

D'où

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$$

Chapitre II : Mélange de gaz parfait

Exercice 1.

Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits (R) sachant que 1mol de GP occupe un volume de 22,4L sous une pression de 1atm a 0°C

1. en L. atm .mol⁻¹. K⁻¹
2. en J. mol⁻¹. K⁻¹
3. en L. mm Hg .mol⁻¹. K⁻¹
4. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

On donne : 1atm=1,01325 10⁵P

1 cal=4,18 Joules

Solution.

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température (P=1atm, T = 273K), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 l.

$$PV = n RT$$

Avec n = 1mol, T = 273K,

$$P = 1atm = 1,013 \cdot 10^5 Pa = 760 \text{ mm Hg et } V = 22,4 \text{ L}$$

1. Constante R en L.atm.mol⁻¹.K⁻¹

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1atm \cdot 22.4}{1mol \cdot 237K}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

2. Constante R en J.mol⁻¹. K⁻¹ Avec 1joule = 1Pa. m³

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1atm \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} m^3}{1mol \cdot 237K}$$

3. Constante R en L.mm Hg.mol

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{760mmHg \cdot 22.4}{1mol \cdot 237K}$$

$$R = 62,36 \text{ L.mmHg mol}^{-1} K^{-1}$$

4. Avec 1cal = 4,18 J =>R = 8,31 / 4,18 R = 1,99 cal.mol

Exercice 2.

La composition de l'air sec au niveau de la mer est approximativement la suivante (pourcentage en masse) :

$$N_2=75.5\% \quad O_2=23.15\% \quad Ar=1.28\% \quad CO_2=0.046\%$$

Quelle sera la pression partielle de chaque constituant quand la pression totale vaut 1atm on donne

Solution

On applique la relation :

$$p_i = x_i p = \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right) p$$

1. calculons le nombre de moles de chaque constituant (n_i)

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{75.52}{28} = 2.7 \text{ moles}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{23.15}{32} = 0.723 \text{ moles}$$

$$n_{Ar} = \frac{m_{Ar}}{M_{Ar}} = \frac{1.28}{40} = 0.032 \text{ moles}$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{0.046}{44} = 0.01 \text{ moles}$$

2. Fraction molaire de chaque constituant (X_i) :

$$x_i = \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right)$$

$$\sum n_i = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{Ar} + n_{CO_2}$$

$$= 2.7 + 0.723 + 0.032 + 0.001$$

$$= 3.456 \text{ moles}$$

$$x_{N_2} = \left(\frac{n_{N_2}}{\sum n_i} \right) = \frac{2.7}{3.456} = 0.782$$

$$x_{O_2} = \left(\frac{n_{O_2}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.723}{3.456} = 0.209$$

$$x_{O_2} = \left(\frac{n_{Ar}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.032}{3.456} = 0.0093$$

$$x_{CO_2} = \left(\frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.001}{3.456} = 0.0003$$

3. Pression partielle de chaque constituant $P_i : P_i = x_i P$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P = 0,782 \cdot 1 = 0,782 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P = 0,209 \cdot 1 = 0,209 \text{ atm}$$

$$P_{Ar} = X_{Ar} P = 0,0093 \cdot 1 = 0,0093 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} P = 0,0003 \cdot 1 = 0,0003 \text{ atm}$$

Exercice 3.

Un mélange de gaz est constitué de 0,150 g de H_2 ; 0,7g de N_2 et 0,34g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de $27^\circ C$.

Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données : $M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(N) = 14 \text{ g mol}^{-1}$

Solution

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles avec $n_i = m_i / M_i$

1.

$$\text{Nombre de moles de } H_2 \qquad n_{H_2} = 0,150/2 = 0,075 \text{ mol.}$$

$$\text{Nombre de moles de } N_2 \qquad n_{N_2} = 0,7/28 = 0,025 \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de moles de } NH_3 \qquad n_{NH_3} = 0,340/17 = 0,02 \text{ mol}$$

$$x_i = \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \right);$$

$$\sum n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$\sum n_i = 0,12 \text{ mol.} \qquad \sum x_i = 1$$

(x_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum n_i$ = nombre de moles total)

Fraction molaire de H₂ est :

$$x_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.075}{0.12} = 0.625$$

Fraction molaire de N₂ est :

$$x_{N_2} = \left(\frac{n_{N_2}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.025}{0.12} = 0.208$$

Fraction molaire de NH₃ est :

$$x_{NH_3} = \left(\frac{n_{NH_3}}{\sum n_i} \right) = \frac{0.02}{0.12} = 0.167$$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est :

$$P_i = \chi_i P_T ;$$

La pression partielle de H₂ est :

$$P_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2}}{\sum n_i} \right) P = \frac{0.075}{0.12} 1 = 0.625 \text{ atm}$$

La pression partielle de N₂ est :

$$P_{N_2} = \left(\frac{n_{N_2}}{\sum n_i} \right) P = \frac{0.025}{0.12} 1 = 0.208 \text{ atm}$$

La pression partielle de NH₃ est :

$$P_{NH_3} = \left(\frac{n_{NH_3}}{\sum n_i} \right) P = \frac{0.02}{0.12} 1 = 0.167 \text{ atm}$$

3. En supposant que le mélange est un gaz parfait on a : $PV = \sum_i n_i RT$

$$v = \frac{\sum_i n_i RT}{p} = \frac{0,12 * 0,082 * 300.15}{1}$$

$$v = 2,954 \text{ litres.}$$

Exercice 4.

L'air ordinaire est un mélange gazeux qui contient des impuretés variables selon le lieu de prélèvement. On peut ainsi citer comme constituants toujours présents :

N₂(78%) ; O₂(21%) ; Ar (0,94%) ; CO₂(0,03%) ; H₂(0,01%) Ne (0,0012%) et He (0,0004%)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages volumiques approximatifs dans l'air sec (sans vapeur d'eau). La proportion de vapeur d'eau est très variable (ordre de grandeur de 1%).

Calculer les masses de O_2 et de CO_2 contenues dans un litre d'air sec à 300K sous une atmosphère, d'après les pourcentages indiqués ci-dessus et en supposant que les gaz sont parfaits.

Chapitre III : Premier principe de la thermodynamique

Exercice 1.

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression de 56g d'azote depuis la pression $P_1=1\text{atm}$ jusqu'à $P_2=20\text{atm}$ à la température de 25°C dans les 2cas suivants :

1. Compression effectuée de manière réversible.
2. Compression effectuée de manière irréversible.

Comparer les résultats obtenus

Solution :

Les travaux effectués lors d'une détente ou d'une compression du piston, sont toujours effectués contre la pression extérieure

1. Compression réversible.

Le travail échangé avec le milieu extérieur est :

$$W_{rev} = - \int_1^2 P_{ext} dv = - \int_1^2 P_{gaz} dv = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Sachant qu'une mole d'azote pèse 28g, on comprime donc $\frac{56}{28}=2\text{mol}$

$$W_{rev} = 2 * 8,32 * 298 \ln \frac{1}{20} = 14,84\text{KJ}$$

2. Compression irréversible.

$P_{ext} = P_{final}$ transformation rapide = 20atm

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare. Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{irrev} = - \int_1^2 P_{ext} dv = - \int_1^2 P_{gaz} dv = - \int_1^2 P_{final} dv = P_2(v_2 - v_1) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$W_{irrev} = 94,21\text{KJ}$$

Exercice 2.

On fait subir à 1mol de NO (gaz supposé parfait) les transformations successives suivantes :

- Une compression isotherme réversible d'un état initial a un état 2
- Une détente adiabatique réversible de l'état 2 à l'état 3

- Une chauffage isobare qui le ramène a l'état initial
 1. Calculer V_1, V_2, T_2, T_3 si $P_1=2\text{atm}=P_3$. $P_2=10\text{atm}$ et $T_1=300\text{K}$
 2. Représenter le cycle de transformations sur un digramme de clapeyron
 3. Calculer pour chaque transformation (en joules) les grandeurs suivantes : $Q, W, \Delta U, \Delta H$

On donne : $C_v= 3/2R$; $C_p=5/2R$

Solution :

1. Calcul de paramètres

$$P_1 V_1 = n R T_1 \rightarrow V_1 = n R T_1 / P_1$$

$$V_1 = \frac{1 * 0.082 * 300}{2} = 12,3\text{L}$$

V_2 s'obtiendra par la relation :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ d'où } V_2 = V_1 (P_1/P_2) = 12,3(2/10)$$

$$V_2 = 2,46\text{L}$$

De plus : $T_1 = T_2 = 300\text{K}$ (transformation isotherme)

Pour déterminer V_3 on applique la relation

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 T_3^\gamma \rightarrow V_3 = V_2 (P_2/P_3)^{1/\gamma}$$

$$= 2,46(10/2)^{3/5} \quad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v}\right)$$

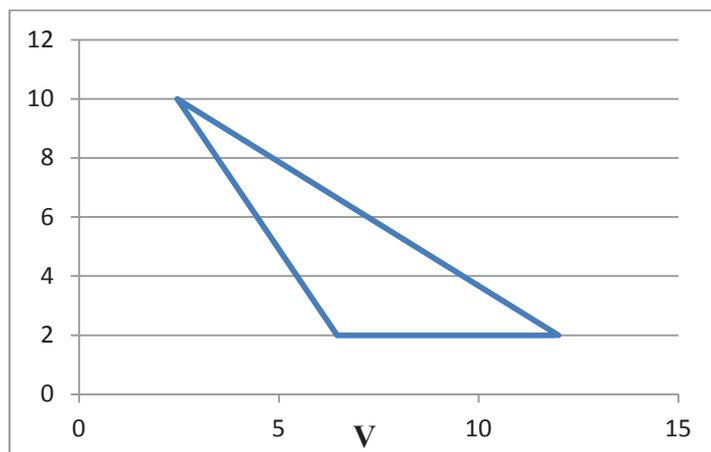
$$V_3 = 6,46\text{L}$$

La température T_3 est obtenue en appliquant la relation relative aux gaz parfaits ;

$$P_3 V_3 = n R T_3 \rightarrow T_3 = P_3 V_3 / nR$$

$$T_3 = 157,6\text{K}$$

1. Représenter le cycle de transformations sur un digramme de clapeyron



2. Calcul des différentes grandeurs :

- **Transformation isotherme 1→2**

$\Delta U_{12} = 0$ de même pour l'enthalpie $\Delta H_{12} = 0$ (puisque il n'y a pas de variation de température)

$$\Delta U_{12} = 0 = Q_{12} + W_{12} \rightarrow Q_{12} = -W_{12}$$

Or

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = -nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = 1,832 \cdot 300 \ln \frac{12,3}{2,46} = 4014,26 \text{ J}$$

Soit $Q_{12} = -W_{12} = -4014,26 \text{ J}$

- **Transformation adiabatique 2→3**

$$Q_{23} = 0 \Rightarrow W_{23} = \Delta U_{23} = n C_v (T_3 - T_2)$$

Soit $\Delta U_{23} = 1,3/2 \cdot 8,31 (157,6 - 300) = -1776 \text{ J}$

$$\Delta H = n C_p (T_3 - T_2)$$

Soit $\Delta H_{23} = 1,5/2 \cdot 8,31 (157,6 - 300) = -2960 \text{ J}$

- **Transformation isobare 3→1**

$$W_{31} = -P\Delta V = -(V_1 - V_3)P = 2(12,3 - 6,46) \text{ L} \cdot \text{atm} = -1184 \text{ J}$$

$$\Delta U_{31} = -n C_v (T_1 - T_3) = 1,3/2 \cdot 8,31 (300 - 157,6) = 1776 \text{ J}$$

$$Q_{23} = \Delta H_{23} = n C_p (T_1 - T_3) = 1,5/2 \cdot 8,31 (300 - 157,6) = 2960 \text{ J}$$

Exercice 3.

Une mole de gaz parfait décrit le cycle suivant :

- détente isotherme de (P_1, V_1) à (P_2, V_2) a la température T'
- détente adiabatique de (P_2, V_2, T') à (P_3, V_3, T'')
- compression isotherme de (P_3, V_3) à (P_4, V_4) a la température T''
- compression adiabatique (P_4, V_4, T'') à (P_1, V_1, T')

Calculer :

- 1) représenter les 4 phases du cycle dans un diagramme (P, V) et calculer littéralement les quantités de travail et de chaleur reçues par le gaz au cours du cycle
- 2) calculer les valeurs P_3 et P_4 ($T_3=200^\circ\text{C}$, $T=100^\circ\text{C}$, $P_1=10\text{atm}$, $P_2=1\text{atm}$, $C_p=7\text{cal/mol}\cdot\text{deg}$)
- 3) Calculer le rendement du cycle

Solution

1. représenté graphique du cycle

etat 1	$\xrightarrow{\text{isothermes}}$	etat 2	$\xrightarrow{\text{adiabatique}}$	etat 3	$\xrightarrow{\text{isothermes}}$	etat 4
$P_1=10\text{atm}$		$P_2=1\text{atm}$		$P_3=!$		$P_4=!$
$T_1=573\text{K}$		$T_2=573\text{K}$		$T_3=373\text{K}$		$T_4=373\text{K}$
V_1		V_2		V_3		V_4

le diagramme $P=f(V)$ s'appelle le diagramme de **Clapeyron**

- pour une isotherme on a : $PV=nRT$
- pour une adiabatique on a $PV^\gamma=C\text{ste}$

2. Quantités du travail et de la chaleur

Chemin (1-2)

1^{er} principe : $\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}$

Isotherme : $\Delta U_{12}=0$

$\Rightarrow \Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}=0 \Rightarrow W_{12} = -Q_{12}$

$$W_{12} = - \int_1^2 P_{ext} dv = - \int_1^2 P_{gaz} dv = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$P_1 V_1 = nRT' \quad \text{avec } T_1 = T_2 = T' = 573 \text{ K}$$

$$P_2 V_2 = nRT''$$

- $W_{12} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$
- $Q_{12} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Chemin (2-3)

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U_{23} = Q_{23} + W_{23}$$

$$\text{adiabatique : } Q_{23} = 0 \quad \Rightarrow \Delta U_{23} = W_{23}$$

$$\Delta U_{23} = n C_v (T_3 - T_2)$$

Chemin (3-4) : compression isotherme

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U_{34} = Q_{34} + W_{34}$$

$$\text{Isotherme : } \Delta U_{34} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{34} = Q_{34} + W_{34} = 0 \Rightarrow W_{34} = -Q_{34}$$

$$W_{34} = - \int_3^4 P_{ext} dv = - \int_3^4 P_{gaz} dv = - \int_3^4 \frac{nRT}{V} dv = -nRT \ln \frac{V_4}{V_3} =$$

$$P_3 V_3 = nRT'' \quad \text{avec } T_3 = T_4 = T'' = 373 \text{ K}$$

$$P_4 V_4 = nRT''$$

$$W_{34} = nRT'' \ln \frac{P_4}{P_3}$$

$$Q_{34} = -nRT'' \ln \frac{P_4}{P_3}$$

Chemin (4-1) : compression adiabatique

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U_{41} = Q_{41} + W_{41}$$

$$\text{adiabatique : } Q_{41} = 0 \quad \Rightarrow \Delta U_{41} = W_{41}$$

$$\Delta U_{41} = n C_v (T_1 - T_4)$$

3. Calcul de P_3 et P_4

$$T_1 = T_2 = T' = 573 \text{ K}$$

$$T_3 = T_4 = T'' = 373 \text{ K}$$

$$P_1 = 10 \text{ atm}$$

La transformation (4-1) : compression adiabatique =>

$$P_4 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} P_1$$

$$\gamma = C_p/C_v \Rightarrow \gamma = 7/5 = 1,4$$

$$P_4 = \left(\frac{573}{373}\right)^{\frac{1,4}{1-\gamma}} * 10$$

$$P_4 = 2,23 \text{ atm}$$

- **Calcule P₃**

$$P_3 = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} P_2$$

$$P_3 = \left(\frac{573}{373}\right)^{\frac{1,4}{1-\gamma}} * 1 = 0,223 \text{ atm}$$

- Calcul des quantités précédentes (W et Q)

(1-2)

$$W_{12} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} =$$

$$W_{12} = 1 * 8,32 * 573 \ln \frac{1}{10} = -10977,25 \text{ J}$$

$$Q_{12} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = +10977,25 \text{ J}$$

(2-3)

$$\Delta W_{23} = \Delta U_{23} = n C_v (T_3 - T_2)$$

$$\Delta W_{23} = \Delta U_{23} = 1,5 * 4,18 (373 - 573) = -4180 \text{ J}$$

adiabatique : $Q_{23} = 0$

(3-4)

$$W_{34} = nRT''' \ln \frac{P_4}{P_5}$$

$$W_{34} = 1 * 8,32 * 373 \ln \frac{2,23}{0,223}$$

$$W_{34} = -Q_{34} = -7145,75 \text{ J}$$

(4-1)

$$\Delta U_{41} = W_{41} = n C_v(T_1 - T_4)$$

$$\Delta U_{41} = 1 \cdot 5 \cdot 4,18(573 - 373) = 4180 \text{ J}$$

4) Calculer le rendement du cycle

$$\eta = 1 - \frac{T'}{T''}$$

$$\eta = 1 - \frac{373}{573} = 0,349$$

Exercice 4.

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

- détente isotherme et réversible
- détente isotherme et irréversible
- détente adiabatique et réversible
- détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- 1) la température finale du gaz
- 2) la variation de l'énergie interne du gaz
- 3) le travail effectué par le gaz
- 4) la quantité de chaleur mise en jeu
- 5) la variation d'enthalpie du gaz

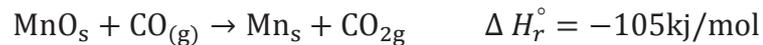
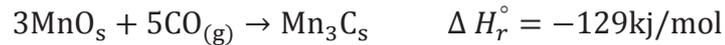
On donne : $C_v = 3R/2$ et $C_p = 5R/2$

Chapitre III : Thermochimie (enthalpies de réaction)

Exercice 1.

On donne à 298K les enthalpies standard de réaction ΔH_r° , associées aux équations bilan

(1), (2), (3) :



1. Calculer la valeur de l'énergie interne standard de réaction ΔU_r°

Solution :

$$\Delta U_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T) - \sum_i \nu_{i,g} RT$$

Equation bilan (1)

$$\sum_i \nu_{i,g} = 1 - 1 - 0,5 = 0,5$$

$$\Delta U_r^\circ(T) = -57,05 + 0,5 \times 8,3110^{-3} \times 298$$

$$\Delta U_r^\circ(T) = -55,81\text{KJ/mol}$$

Equation bilan (2)

$$\sum_i \nu_{i,g} = 4 - 5 = -1$$

$$\Delta U_r^\circ(T) = -129 + 1 \times 8,3110^{-3} \times 298$$

$$\Delta U_r^\circ(T) = -126,52\text{KJ/mol}$$

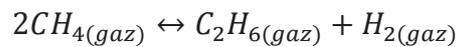
Equation bilan (3)

$$\sum_i \nu_{i,g} = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta U_r^\circ(T) = -105\text{KJ/mol}$$

Exercice 2.

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction (ΔH_R)



A l'aide des équations réactionnelles et des chaleurs de combustion de trois composées

On donne les enthalpies de combustion (les produits obtenus de combustion sont : $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$)

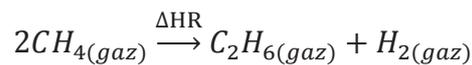
$$H_2 = -285,84 \text{ KJ/mol}$$

$$C = -393,51 \text{ KJ/mol}$$

$$CH_{4(gaz)} = -890 \text{ KJ/mol}$$

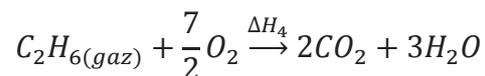
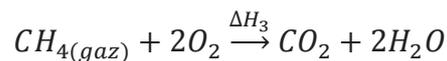
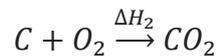
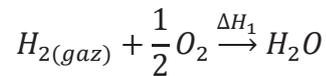
$$C_2H_{6(gaz)} = -1559,88 \text{ KJ/mol}$$

Solution



$$\Delta H_R = \Delta H_{C_2H_6(gaz)} + \Delta H_{H_2} - 2\Delta H_R$$

1. Reaction de combustion des composés



$$\Delta H_1 = -285,84 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = -393,51 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_3 = -890 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_4 = -1559,88 \text{ KJ/mol}$$

Sachant que les enthalpies des corps simples = 0

Exercice 3.

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction suivante :

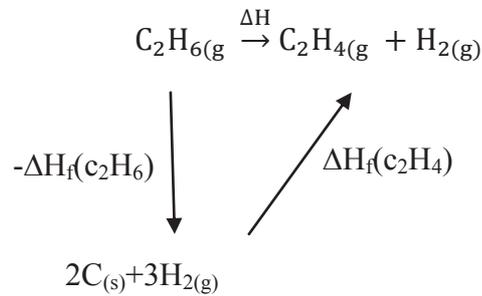


1. Un utilisant les chaleurs de formation standards ΔH°_f
2. Un utilisant les chaleurs de combustion standards $\Delta H^\circ_{\text{com}}$

composés	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
ΔH°_f	-84,66	-52,25	0
$\Delta H^\circ_{\text{com}}$	-1558	-1410	-295

Solution

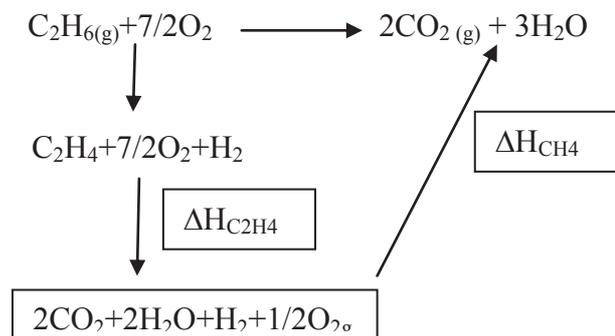
1. D'après les données de l'exercice, on peut construire le cycle de Hess suivant



La construction du cycle thermochimique permet d'appliquer le 1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) + \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = 84,66 + 52,25 = 137 \text{KJ}$$

2. cycle de Hess similaire au premier peut-être réalisé :



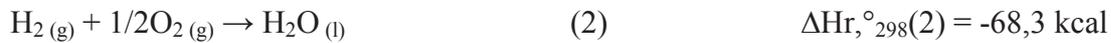
$$\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta H + \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_{\text{comb}}(\text{H}_2)$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_6) - (\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_{\text{comb}}(\text{H}_2))$$

$$\Delta H = -1558 + 1410 + 295 = +147 \text{KJ}$$

Exercice 4

Déterminer à 25°C et 500°C la chaleur de formation du méthane à partir des données suivantes :



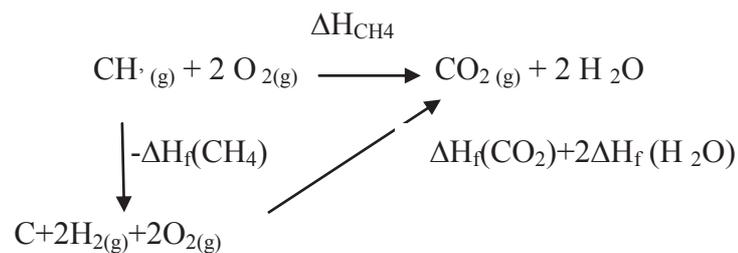
On donne les chaleurs molaires (fonction de la température) des corps suivants:

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 5,34 + 180 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p(\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 9 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_p \text{C}_{(\text{s})} = 1,1 + 48 \cdot 10^{-4} T + 12 \cdot 10^{-7} T^2$$

Solution



En 'applique le 1^{er} principê de la thermodynamique :

$$\Delta H^{\circ}_c(\text{CH}_4) = -\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) + \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) + 2\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Soit: } \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) = \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^{\circ}_c(\text{CH}_4)$$

$$\text{D'ou: } \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) = 92,2 + 2(68,35) + 212,98 = -17,92 \text{ Kcal/mol}$$

Pour calculer l'enthalpie de formation de CH₄ à 500°C, il suffit d'appliquer la loi de Kirchhoff entre les deux températures :

$$H_{r, 773}^{\circ} = H_{r, 298}^{\circ} + \int_{298}^{773} [\Delta C_p] dT$$

$$\Delta C_p = \sum n_i \Delta C_p(\text{produits}) - \sum n_i \Delta C_p(\text{reactif})$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{CH}_4) - C_p(\text{C}) - 2 C_p(\text{H}_2)$$

On trouve

$$\Delta C_p = -8,75 - 114 \cdot 10^{-4} T - 12 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$H_{r,773}^{\circ} = H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{773} -8,75 - 114 \cdot 10^{-4} T - 12 \cdot 10^{-7} T^2 dT$$

$$\Delta H_f^{\circ} \text{ à } 773\text{K} = -25,15 \text{Kcal /mol}$$

Exercice 5

On considère la réaction de fermentation du glucose :



- a. Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K connaissant l'enthalpie standard de combustion :

$$\Delta_c H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2802 \text{KJ /mol} \quad \Delta_c H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1368 \text{KJ /mol}$$

Solution

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = - \sum n_i \Delta H_i^{\circ}(T)$$

$$\Delta_r H^{\circ} = 2\Delta_c H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_c H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta_r H^{\circ} = -2802 + 2 \times 1368 = -66 \text{KJ /mol}$$

Exercice 6

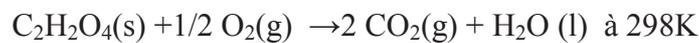
Calculer la chaleur de combustion $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation. Sachant que :

$$\Delta h_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}) = -1822,2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Solution



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{s})$,

On applique la loi de Hess

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum n_i \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{reactif})$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta H_r^{\circ} = 2\Delta h_f^{\circ} \text{CO}_2(\text{g}) + \Delta h_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s})$$

$$\Delta H_r^{\circ} = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ KJ}$$

Exercice 7

Calculer l'énergie de liaison (C-H), (C-C), (C=C), (C≡H) en utilisant les données suivantes

(ΔH_f°) pour :

$$\text{CH}_4 = 74,85(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 = 84,67(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

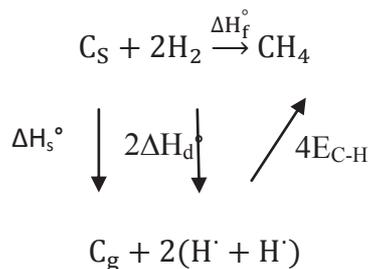
$$\text{C}_2\text{H}_2 = 226,75(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{dissociation}}(\text{H}_2) = 436,00(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{sublimation}}(\text{C}) = 715,00(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Solution

1. Energie de liaison (C-H)



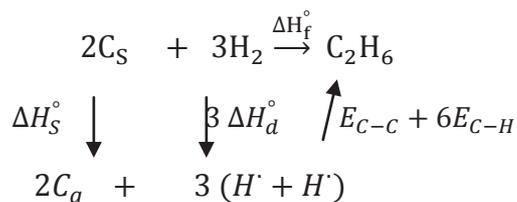
$$2\Delta H_s^{\circ} + 2\Delta H_d^{\circ} + 4E_{\text{C-H}} - \Delta H_f^{\circ} = 0$$

$$E_{\text{C-H}} = \frac{-\Delta H_s^{\circ} - 2\Delta H_d^{\circ} + \Delta H_f^{\circ}}{4}$$

$$E_{\text{C-H}} = \frac{-715 - 2 * 436 - 74,85}{4} = -415,46 \text{ KJ}$$

1. Energie de liaison (C-C)

A partir de la molécule (C₂H₆)



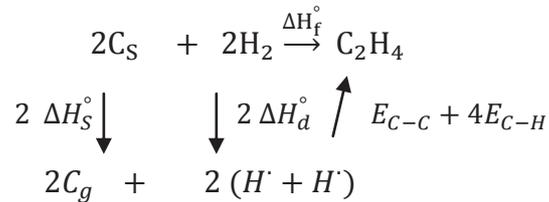
$$2\Delta H_s^{\circ} + 3\Delta H_d^{\circ} + E_{\text{C-C}} + 6E_{\text{C-H}} - \Delta H_f^{\circ} = 0$$

$$E_{C-C} = \Delta H_f^\circ - 2\Delta H_s^\circ - 3\Delta H_d^\circ - 6E_{C-H}$$

$$E_{C-C} = -84,67 - 2 \cdot (715) - 3 \cdot (436) - 6 \cdot (-415,46) = -329,9 \text{ KJ}$$

- **Energie de liaison (C=C)**

A partir de la molécule (C₂H₄)



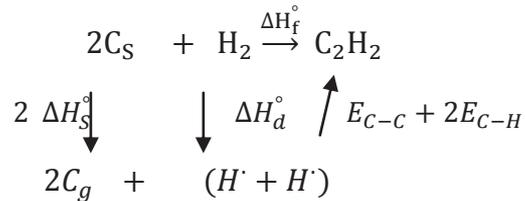
$$2\Delta H_s^\circ + 2\Delta H_d^\circ + E_{C=C} + 4E_{C-H} - \Delta H_f^\circ = 0$$

$$E_{C=C} = \Delta H_f^\circ - 2\Delta H_s^\circ - 2\Delta H_d^\circ - 4E_{C-H}$$

$$E_{C=C} = -52,88 - 2 \cdot (715) - 2 \cdot (436) - 4 \cdot (-415,46) = -587,28 \text{ KJ}$$

- **Energie de liaison (C≡C)**

A partir de la molécule (C₂H₂)



$$2\Delta H_s^\circ + 2\Delta H_d^\circ + E_{C=C} + 2E_{C-H} - \Delta H_f^\circ = 0$$

$$E_{C=C} = \Delta H_f^\circ - 2\Delta H_s^\circ - \Delta H_d^\circ - 2E_{C-H}$$

$$E_{C=C} = -226,75 - 2 \cdot (715) - (436) - 2 \cdot (-415,46) = -808,33 \text{ KJ}$$

Exercice 8.

Considérant la combustion de l'éthane C₂H_{6(g)} à 25°C et sous une atmosphère :

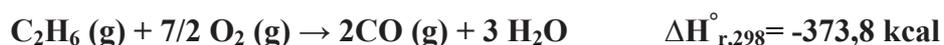


Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :



En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane $\Delta h_{f, 298}(C_2H_6, g)$

Solution



Appliquons la loi de Hess pour calculer la chaleur de formation de l'éthane à pression constante :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ(\text{reactif})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - 7/2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Rightarrow \Delta h_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2(-94,05) + 3(-68,3) - (-373,8) = -19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -19,2 \text{ kcal.mol}$$

Exercice 9.

Calculer la température finale de l'eau liquide lorsqu'on mélange de façon adiabatique une mole de glace à -15°C avec quatre moles d'eau à 25°C .

On donne : L'enthalpie de fusion de glace :

$$\Delta h_{\text{fusion},273\text{K}}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 6,056 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

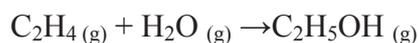
Les capacités thermiques molaires :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 37,62 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 10.

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



1. à partir des enthalpies molaires standards de formation.
2. à partir des énergies de liaisons.
3. donner une explication aux résultats trouvés.

On donne :

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},\text{g}) = -275,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g}) = -242,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Liaison	H-H	C-H	O-H	C-O	C-C	C=C
$\Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaison}) \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 434,7	- 413,8	- 459,8	- 313,5	- 263,3	- 611,8

Chapitre IV :Deuxième principe de la thermodynamique

a) Entropie

Exercice 1

Calculer

1. la quantité de chaleur mise en jeu
2. la variation d'énergie interne
3. le travail d'entropie
4. la variation d'enthalpie

on chauffe a pression constant 2Kg d'air de 30 à 100°C

Solution

A pression constante $Q_p = mC_p(T_2 - T_1) = 2.0,237 \cdot (100 - 30) = 33,18 \text{ kcal}$

$\Delta U = mC_v(T_2 - T_1)$

Avec $C_v = (C_p / \gamma) = 0,237 / 1,41 = 0,168 \text{ kcal/K} \cdot \text{Kg}$

$\Delta U = 2 \cdot 0,168(100 - 30) = 23,52 \text{ Kcal}$

On déduit le travail : $W = \Delta U - Q_p = 23,52 - 33,18 = -9,66 \text{ Kcal}$

La variation d'entropie se calcule a partir de la relation suivante

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{298}^{373} \frac{mC_p}{T} dT \\ &= mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot 0,237 \ln \frac{373}{298} \\ \Delta S &= 0,0985 \text{ kcal}\end{aligned}$$

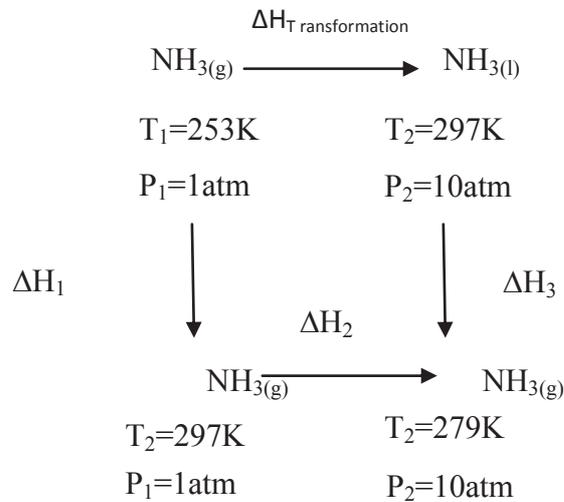
La variation d'enthalpie est donne par : $\Delta H = Q_p = mC_p(T_2 - T_1) = 2.0,237 \cdot (100 - 30) = 33,18 \text{ kcal}$

Exercice 2.

L'ammoniac se liquéfie à 24°C sous 10atm , on condense 1mole d'ammoniac gazeux (P=1atm , T=-20°C) en 1mol d'ammoniac liquide ((P=10atm , T=+24°C) , l'ammoniac se comporta comme un gaz parfait et on suppose que le volume de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase gazeuse ; dans ces conditions , calculer la variation interne ΔU , la variation d'entropie et La variation d'enthalpie : ΔH pour la transformation ci-dessus

$$C_{P(\text{NH}_3)} = 24,65 \text{ J/Kmol} \quad \Delta H_{\text{Vap}}^\circ = 19,825 \text{ K J/mo}$$

Solution



1. Chauffage isobare ($P_1=1\text{atm}$) de $T_1=253$ à $T_2=297\text{K}$

La variation d'enthalpie : $\Delta H_1 = n C_{P(\text{NH}_3)} (T_2 - T_1)$

$$\text{Soit } \Delta H_1 = 1 \cdot 24,65 (297 - 253) = 1084,6 \text{ J}$$

La variation de l'énergie interne : $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1) = n (C_{P(\text{NH}_3)} - R) (T_2 - T_1)$

$$\text{Soit } \Delta H_1 = 1 \cdot (24,65 - 8,32) (297 - 253) = 718,52 \text{ J}$$

La variation d'entropie :

$$\Delta s_1 = n c_{p\text{NH}_3} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta s_1 = 1 \cdot 24,65 \ln (297 / 253) = 3,95 \text{ J/K}$$

2. Transformation isotherme réversible ($T_2=297\text{K}$) de $P_1=1$ $P_2=10\text{atm}$

La variation d'enthalpie et La variation de l'énergie internes n'ont nulles (T constante)

La variation d'entropie :

$$\Delta s_1 = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta s_1 = 1 \cdot 8,32 \ln (1 / 10) = -19,16 \text{ J/K}$$

3. Changement d'états à T et P constantes (T₂=297K P₂=10atm)

$$\Delta H_3 = n\Delta H_{\text{vap}}^\circ = -19825\text{J}$$

$$\Delta U_3 = \Delta H_3 + RT_2 = -19825 + 8,32 \cdot 297 = -17354\text{J}$$

Soit $\Delta S_3 = \Delta H_3 / T_2$

$$\Delta S_3 = -19825 / 297 = 66,75\text{J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Transformation}} = 3,95 - 19,16 - 66,75 = -82\text{J/K}$$

$$\Delta H_{\text{Transformation}} = 1084,6 + 0 - 19825 = 18740\text{J}$$

$$\Delta U_{\text{Transformation}} = 17354 + 0 - 718,52 = -16635,5\text{J}$$

Exercice 3.

1. Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

Calculer l'entropie créée.

2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

On donne $C_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

Solution

$$1. \Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}}$$

Quelque soit la transformation

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T}$$

- Pour une transformation réversible $\Delta S_{\text{créée}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}}$$

- Pour une transformation irréversible $\Delta S_{\text{créée}} > 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{système}} > \Delta S_{\text{échangée}}$$

- a. La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible

$$dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T}$$

et $dU = \delta Q + \delta W$

La variation de l'énergie interne $dU = nC_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$ (transformation isotherme)

$$\Delta Q = -\delta W = p dV$$

$$\begin{aligned} dS &= p dv / T = nRT dv / Tv \\ &= nR dv/v \end{aligned}$$

Entropie du système :

$$\Delta S_2^1 = nR \int_1^2 \frac{dv}{v} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2^1 = 2,2 \ln \frac{50}{30}$$

$$= 2,04 \text{ cal.K}^{-1}$$

Entropies échangée :

$$\Delta S_1^2 (\text{échangée}) = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{W_{\text{irr}}}{T} = p_{\text{final}} \frac{\Delta v}{T}$$

$$\Delta S_1^2 (\text{échangée}) = nR \frac{\Delta v}{T}$$

$$\Delta S_1^2 (\text{échangée}) = 2,2 \frac{20}{50}$$

$$= 1,6 \text{ cal.K}^{-1}$$

a) Entropie créée : $\Delta S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$

$$\Delta S_1^2 (\text{créée}) = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.K}$$

$$1. \quad dS_{\text{sys}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W_{\text{rev}}}{T} = n \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{RT dv}{v} \right)$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= 1,7 \text{ cal /k}$$

b) Enthalpie libre et équilibres chimiques

Exercice 1

Calculer l'enthalpie libre standard de formation de l'ozone (O₃) à 298K à partir des valeurs données ci-dessous :

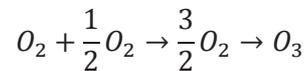
$$\Delta H_{f(O_3)}^\circ = 34 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{O_2(g)} = 49 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{O_3(g)} = 56,8 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Solution

1. Calculer l'enthalpie libre standard (ΔG°)



$$\Delta G = \Delta(H - TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

Etat standard $T = 298\text{K} = C^{\text{ste}} \rightarrow \Delta T = 0$

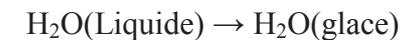
$$\Delta G_{r, 298}^\circ = \Delta H_{r, 298}^\circ - T\Delta S_{r, 298}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S_{O_3(g)} - S^\circ_{O_2(g)} = 56,8 - (3/2) \cdot 49 = -16,7 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{r, 298}^\circ = 34 \cdot 10^3 - 298(-16,7) = 39 \text{ Kcal} / \text{mol}$$

Exercice 2

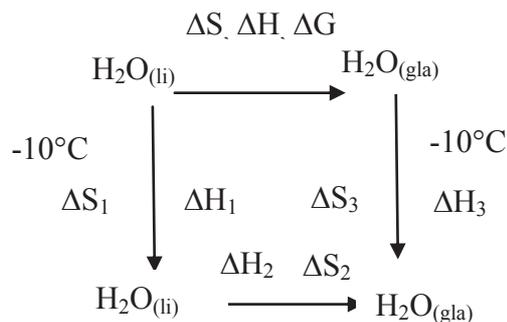
Calculer la variation d'enthalpie libre de 1mol d'eau au cours de la transformation spontanée à la pression atmosphérique



-10°C

-10°C

Solution



$$2. \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = nC_p(H_2O, l) \Delta T = 1.18 \cdot (273 - 268) = 180 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 = n\Delta H_{\text{fusion}, 273}(H_2O, s) = 1438 = 1438 \text{ cal}$$

$$\Delta H_3 = nC_p(H_2O, s) \Delta T = 1.9(263 - 273) = -1348 \text{ cal}$$

$$3. \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = mC_p(H_2O, l) \int_{268}^{273} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = 1.18 \cdot \ln(273/268) = 0,672 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_2 = -m \Delta H_{\text{fusion}}(H_2O, s) / T_{\text{fusion}} = -1(1438/273) = -5,27 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_3 = nC_p(H_2O, l) \int_{273}^{298} \frac{dT}{T}$$

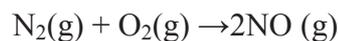
$$\Delta S_3 = 1.9 \cdot \ln(263/273) = -0,336 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S = 0,672 - 5,27 - 0,336 = -4,934 \text{ cal/K}$$

$$4. \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1348 - (263)(-4,934) = -50,36 \text{ cal}$$

Exercice 3.

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

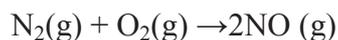


Sachant que: $s^\circ_{298}(NO, g) = 50,34 \text{ u.e}$; $s^\circ_{298}(N_2, g) = 45,77 \text{ u.e}$.

$s^\circ_{298}(O_2, g) = 49,00 \text{ u.e}$; $\Delta h^\circ_{f, 298}(NO, g) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Unité d'entropie : $\text{u.e} = \text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Solution

1. Enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{r, 298}$ de la réaction :



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

$$\Delta H^\circ_{r, 298} = 2 \Delta h^\circ_{f, 298}(NO, g) = 2 \cdot (21,6) = 43,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^\circ_{r, 298} = 2 s^\circ_{298}(NO, g) - s^\circ_{298}(N_2, g) - s^\circ_{298}(O_2, g) = 2 \cdot (50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^\circ_{r, 298} = 43,2 - (298 \cdot 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,439 \text{ kcal}$$

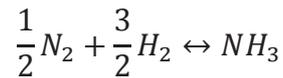
$$\Delta G^\circ_{r, 298} = 41,439 \text{ kcal}$$

$\Delta G^\circ_{r,298}$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO (g))

Exercice 4.

A 298K, 100mol de NH_3 , 50 mol de N_2 et 70 moles de H_2 sont mélangées sous la pression totale de 700bars

Quelle est l'enthalpie libre de la réaction



$$\Delta G^\circ_{NH_3} = -3,97 \text{ kcal/mol}$$

Solution

1. Calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction

$$\Delta G^\circ = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{100}{100 + 50 + 70} = 0,455$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{50}{100 + 50 + 70} = 0,227$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{70}{100 + 50 + 70} = 0,318$$

$$\Delta G^\circ = 2.298(100 \ln 0,455) + 50 \ln 0,227 + 70 \ln 0,318 = -138919 \text{ J}$$

2. Calcul de l'enthalpie libre

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{\frac{3}{2}} \times P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$$

Calcul des pressions partielles : $P_i = x_i P$

$$P_{NH_3} = x_{NH_3} P = 0,455 \cdot 700 = 318,5 \text{ bar}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} P = 0,227 \cdot 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} = x_{H_2} P = 0,318 \cdot 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{318,5}{222,5^{\frac{3}{2}} \times 222,5^{\frac{3}{2}}} = 0,0076$$

$$\Delta G = -138919 + 2.298 \ln 0,0076 = -141827,25 \text{ cal}$$

Exercice 5 :

Exprimer ΔG de la réaction en fonction des ΔG_f° et des pressions partielles

Solution



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{P_{HCl} P_{NH_3}}{1}$$

$$\Delta G_f^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactif})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(NH_3) + \Delta G_f^\circ(HCl) - \Delta G_f^\circ(NH_4Cl)$$

$$\Delta G = \Delta G_f^\circ(NH_3) + \Delta G_f^\circ(HCl) - \Delta G_f^\circ(NH_4Cl) + RT \ln P_{NH_3} + RT \ln P_{HCl}$$

Exercice 6

Le carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ se décompose selon la réaction :



- Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards ?
- A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

On donne : les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires absolues à l'état standard

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1210,11	-393,14	-634,11
$s_{298}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	92,80	213,60	39,71

Solution

a.



Pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standards, il faut calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G_{r,298}^\circ$:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^\circ &= \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2,\text{g}) - \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s}) \\ &= -634,11 - 393,14 + 1210,11 = 182,86 \text{ KJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{r,298}^\circ &= S_{298}^\circ(\text{CaO},\text{s}) + S_{298}^\circ(\text{CO}_2,\text{g}) - S_{298}^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s}) \\ &= 213,60 + 39,71 - 92,80 = 160,51 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{r,298}^\circ = 135,00 \text{ kJ}$$

La décomposition CaCO_3 est impossible car l'enthalpie libre standard de la réaction est positive. $\Delta G_{r,298}^\circ > 0$ à 25°C et sous une atmosphère.

b. Pour que la décomposition de CaCO_3 devienne possible, il faut que: $\Delta G \leq 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = 0$$

D'où

$$T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ}$$

On trouve $T = 1139,24\text{K} = 866,24^\circ\text{C}$

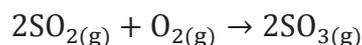
\Rightarrow A pression atmosphérique, le composé CaCO_3 se décompose à partir de $866,24^\circ\text{C}$.

A noter qu'on a supposé que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_T^\circ \quad \text{et} \quad \Delta S_{298}^\circ = \Delta S_T^\circ$$

Exercice 7.

A l'équation –bilan :



Corresponde $K(298\text{K}) = 7,2 \cdot 10^{24}$ et $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -197,78 \text{ KJ/mol}$

L'enthalpie standard de réaction associée a ce phénomène physico-chimique étant supposée peu variable entre 298 K et 773 K, calculer $K(773\text{K})$

Solution

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K(773\text{K})}{7,210^{24}} = \frac{197,78}{8,3110^{-3}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{773} \right)$$

$$K(773\text{K}) = 3,5 \cdot 10^3$$

Références Bibliographiques

1. M. Elamine Djeghla, Thermodynamique générale, école nationale polytechnique, Alegria (2011)
2. N .Boulekras, recueil d'exercices corrigés Thermodynamique, université d'Oran Alegria (2010)
3. H. Nacer, rappels de cours et recueil d'exercices corrigés Thermodynamique, université Ben -Aknoun Alegria (2003)
4. P. Perrot , Thermodynamique chimique , université des sciences et technologies de lille (1998)
5. A. Boutin, G. Dosseh, A .Fuchs, éléments de thermodynamique, université Paris (1997)
6. A. Gruger, C .Quivoron ; Thermodynamique et équilibres chimiques, université Paris (1997)
7. R. Annequin et J .Boutigny , Thermodynamique, 4^{eme}Edition ,Librairie Vuibert ,Paris (1972)