REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Module : **Thermodynamique**

Niveau : **1ere Sciences technologie (S.T)**

Dr **Bougherra Hadda Eps Berradj**

THERMODYNAMIQUE

Résumés de cours et exercices corrigés

Année universitaire 2021/2022

PRÉFACE

Ce polycopié est destiné aux étudiants de première année du système Licence-Master-Doctorat (L.M.D), spécialité : Sciences et Technologie (S.T). Il comporte un rappel de cours et des exercices résolus sur les différents chapitres du module chimie 2 (thermodynamique).

Le polycopié est réparti en six chapitres : Le premier chapitre introduit les généralités sur la thermodynamique avec un rappel de notions mathématiques ainsi que quelques définitions en rapport avec la thermodynamique en général. Le deuxième chapitre comporte la notion de température et de chaleur, la calorimétrie ainsi que le travail. Le troisième chapitre présente le premier principe de la thermodynamique. Le quatrième chapitre montre les applications du premier principe de la thermodynamique à la chimie. Le cinquième chapitre illustre les bases fondamentales du second et du troisième principe de la thermodynamique ainsi que les machines thermiques. Le dernier chapitre présente l'énergie et l'enthalpie libres ainsi que les critères d'évolution d'un système.

L'ensemble des exercices résolus devrait permettre aux étudiants un entrainement efficace dans le souci de faciliter au maximum la compréhension des cours et des TD et par conséquent à l'effet de consolider leurs connaissances. Comme pour tous les exercices autocorrectifs, les solutions profitent plus aux étudiants qui fournissent l'effort nécessaire pour réfléchir et essayer de résoudre les exercices proposés.

Liste des abréviations et symboles

c_n : chaleur spécifique molaire

c_m : chaleur spécifique massique

c_P : chaleur spécifique molaire à pression constante

c_V : chaleur spécifique molaire à volume constant

C : capacité calorifique

C_P : capacité calorifique a pression constante

C_V : capacité calorifique a volume constant

c_e : chaleur spécifique d'eau

d : dérivée totale

e : coefficient de performance

F : énergie libre

G : enthalpie libre

H : enthalpie

K_P : constante d'équilibre à pression constante

L_v : chaleur latente de vaporisation

L_f : chaleur latente de fusion

m : masse

M : masse molaire

n : nombre de moles

P : pression

P_{ext} : pression externe

P_i : pression partielle

Q : quantité de chaleur

Q_P: quantité de chaleur à pression constante

Q_V : quantité de chaleur à volume constant

R : constante des gaz parfaits

S : entropie

T : température

T_f : température de fusion

T_v : température de vaporisation

T_{ext} : température extérieur

T_{eq} : température d'équilibre

U : énergie interne

V : volume

W_{rev} : travail réversible

W_{irrev} : travail irréversible

x_i : fraction molaire du constituant i

x_m (i) : fraction massique du constituant i

x_n (i) : fraction molaire du constituant i

∂ : dérivée partielle

η : rendement du cycle

ρ : densité

γ : coefficient adiabatique

ξ : degré d'avancment

α : coefficient de dissociation

Sommaire

Le mot thermodynamique est d'origine grec. Il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergie et les possibilités de conversion entre elles. On distingue deux types de disciplines :

- La thermodynamique macroscopique ou la thermodynamique classique. Elle s'intéresse à l'aspect énergétique macroscopique indépendamment des modèles moléculaires.
- La thermodynamique microscopique ou la thermodynamique statistique. Elle est définie comme étant la relation entre les propriétés moléculaires et les propriétés macroscopique du système.

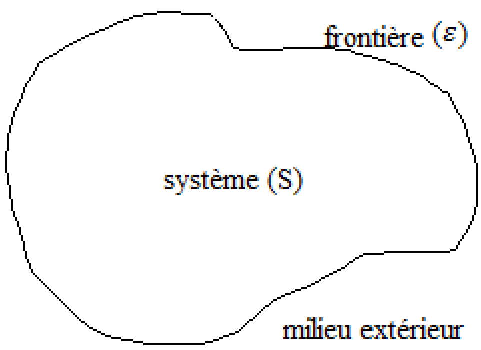
I- Définitions et concepts de base

I- 1- Définitions des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur

Un système est un ensemble de points matériels délimité par une frontière réelle ou fictive, à travers laquelle s'effectue des échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. On le note S.

-le milieu extérieur, c'est le reste de l'univers, on le note M.E

-la frontière (ε) qui sépare le système du milieu extérieur



- Un système est dit ouvert lorsqu'il peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
- Un système est dit fermé lorsqu'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- Un système est dit isolé lorsqu'il n'y a n'échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur.

I-2- Etat d'un système thermodynamique

L'état d'un système est décrit par un ensemble de variables (pression, température, volume, masse……), on distingue deux types de variables :

- Variables extensives : elles dépendent de la quantité de la matière comme le volume, la masse, le nombre de moles. Elles sont additives.

- Variables intensives : Elles sont indépendantes de la quantité de matière comme la pression, la température et la densité. Elles sont non additives.

I-3- Fonctions d'état d'un système

En thermodynamique une fonction d'état est une fonction dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial (1) et final (2) du système (elle ne dépend pas du chemin suivi) on écrit : $\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F$

Soit F une fonction de deux variables x et y donc , la différentielle de F s'écrit sous la forme suivante : $dF = (\frac{\partial F}{\partial x})_y\, dx + (\frac{\partial F}{\partial y})_x\, dy$

dF est une différentielle totale exacte (D.T.E) $\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial F}{\partial x})_y]_x = \frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial F}{\partial y})_x]_y$

I-4- Etat d'équilibre d'un système

Un système est dans un état d'équilibre lorsque toutes les variables d'état qui le décrivent sont constantes en tout point du système au cours du temps.

Le système est en équilibre thermodynamique quand il est en équilibre thermique (température constante), mécanique (pression constante) et chimique (composition chimique constante).

I-5- Transformations d'un système thermodynamique

Soit un système fermé qui passe d'un état d'équilibre initial caractérisé par (P_1, V_1, T_1) vers l'état d'équilibre final défini par (P_2, V_2, T_2). Cette transformation s'accompagne de modification d'une ou de plusieurs variables due aux échanges d'énergie avec le milieu extérieur (M.E).

On distingue plusieurs types de transformations :

I-5-1- Transformation isotherme : la température de l'état final T_2 est égale à la température initiale T_1 (température constante).

I-5- 2- Transformation isobare : la pression de l'état finale P_2 est égale à la pression initiale P_1 (pression constante).

I-5-3- Transformation isochore : le volume final V_2 est égal au volume initial V_1 (volume constant).

I-5-4- Transformation adiabatique : elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur (Q = 0).

I-5-5- Transformation réversible : c'est une transformation infiniment lente constituée d'une succession d'état d'équilibre mécaniques. La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques).

I-5-6- Transformation irréversible : c'est une transformations rapide et brutale entre l'état initial et l'état final $\Longrightarrow P_{ext} = P_{finale}$

Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles ; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.

I-5-7- Transformation cyclique : une transformation est dite cyclique s'il y a retour à l'état initial à la fin de la transformation.

I-6- Equation d'état des gaz parfaits

Un gaz parfait ou gaz idéal est un ensemble d'atome ou de molécule sans interaction entre elles. Il correspond à un gaz dilué c'est- dire il se trouve à de faibles pressions.

L'équation d'état des gaz parfaits est donnée par le modèle :

$PV = nRT$

Avec :

P : pression (Pascal dans le système MKSA)

V : volume occupé par le gaz (m^3)

R : constante des gaz parfaits = 8.31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ = 0.082 $\ell.atm.K^{-1}.mol^{-1}$ = 2 $cal.K^{-1}.mol^{-1}$

n : nombre de moles de gaz (mol)

T **:** température du gaz exprimée en K avec T(K) = t(°C) + 273.15

I-7- Equation d'état des gaz réels (Van Der Waals)

Un gaz réel est gaz dont les interactions entre les molécules ne sont plus négligeables. Pour décrire son comportement il est nécessaire de rajouter des termes correctifs au modèle de gaz parfait pour cela une nouvelle équation est établie par Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Avec :

a, b sont des constantes positives caractéristique du gaz réel.

I-8- Mélange des gaz parfaits

Lorsqu'on mélange plusieurs gaz en formant un milieu homogène, plusieurs grandeurs peuvent être définit telles que :

-Nombre de moles de mélange ou le nombre de moles total

$n_T = \sum_{i=1}^{n} n_i$. Avec :

n_T : nombre de moles total de mélange

n_i : nombre de moles de gaz parfait "i "

-Pression partielle : On appelle pression partielle (P_i) d'un gaz parfait "i " dans un mélange de gaz parfaits, la pression qui exercerait ce gaz s'il était seul dans le volume occupé par le mélange à la même température.

-Loi de Dalton : La pression totale d'un mélange des gaz parfaits est la somme de leurs pressions partielles. $P_i = x_i . P_T$

Avec :

P_i : pression partielle de gaz parfait "i " $P_T = \sum_{i=1}^{n} P_i$

$\mathbf{x_i} = \frac{\mathbf{n_i}}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$

$\mathbf{x_i}$: fraction molaire de gaz parfait "i ". Avec :

$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$

Exercices et Solutions

Exercice 1

1- Soit la fonction f(x, y) = $x^2 + y^2$

a- Calculer $(\frac{\partial f}{\partial x})_y$ et $(\frac{\partial f}{\partial y})_x$.

b- Montrer que df est une différentielle totale exacte (D.T.E).

2- La différentielle d'une fonction U est : $dU = (x^3 + 3xy^2)dx + (y^3 + 3yx^2)dy$. Montrer que U est une fonction d'état.

3- La chaleur échangée par une mole de gaz parfait avec le milieu extérieur est donnée en fonction des variables indépendantes p et T par l'équation suivante :

$\delta Q = -\frac{RT}{P}dP + c_p(T)dT$ où $C_p(T)$ représente la capacité calorifique molaire du gaz qui ne dépend que de la température T. dQ est-elle une différentielle totale exacte ?

Solution

1-a- calcul de $(\frac{\partial f}{\partial x})_y$ et $(\frac{\partial f}{\partial y})_x$

- $(\frac{\partial f}{\partial x})_y = \frac{\partial}{\partial x}(x^2 + y^2)_y = 2x.$
- $(\frac{\partial f}{\partial y})_x = \frac{\partial}{\partial y}(x^2 + y^2)_x = 2y.$

1-b- df est une différentielle totale exacte $\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial f}{\partial x})_y]_x = \frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial f}{\partial y})_x]_y$.

- $\frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial f}{\partial x})_y]_x = \frac{\partial}{\partial y}(2x)_x = 0$
- $\frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial f}{\partial y})_x]_y = \frac{\partial}{\partial x}(2y)_y = 0$
- $\frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial f}{\partial x})_y]_x = \frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial f}{\partial y})_x]_y \Longrightarrow$ df est une différentielle totale exacte.

2- $dU = (x^3 + 3xy^2)dx + (y^3 + 3yx^2)dy$ ……….(1)

U est une fonction d'état si dU est différentielle totale exacte.

La fonction U est une fonction de x et de y donc la différentielle de U s'écrit comme suit :

$dU = (\frac{\partial U}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial U}{\partial y})_x dy$ … ………. …….(2)

Par analogie entre (1) et (2) on aura :

$(\frac{\partial U}{\partial x})_y = x^3 + 3xy^2$ et $(\frac{\partial U}{\partial y})_x = y^3 + 3yx^2$

D'où :

- $\frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial U}{\partial y})_x]_y = \frac{\partial}{\partial x}((y^3 + 3yx^2)_y = 6xy.$
- $\frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial U}{\partial x})_y]_x = \frac{\partial}{\partial y}((x^3 + 3xy^2)_x = 6xy.$

Donc : $\frac{\partial}{\partial x}[(\frac{\partial U}{\partial y})_x]_y = \frac{\partial}{\partial y}[(\frac{\partial U}{\partial x})_y]_x \Longrightarrow$ dU est une différentielle totale exacte $\Longrightarrow$ U est une fonction d'état.

3- $\delta Q = -\frac{RT}{P}dP + c_P(T)dT$ …………(1)

La fonction Q est une fonction de température et de pression donc sa différentielle est :

$\delta Q = (\frac{\partial Q}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial Q}{\partial T})_P dT$…………..(2)

δQ est une différentielle totale exacte $\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial Q}{\partial P})_T]_P = \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial Q}{\partial T})_P]_T$

D'après les expressions (1) et (2) on a :

$(\frac{\partial Q}{\partial P})_T = -\frac{RT}{P} \Longrightarrow \frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial Q}{\partial P})_T]_P = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{-RT}{P})_T = -\frac{R}{P}$

$(\frac{\partial Q}{\partial T})_P = c_P(T) \Longrightarrow \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial Q}{\partial T})_P]_T = \frac{\partial}{\partial P}(c_P(T))_P = 0$ (C_P ne dépend pas de la pression)

Donc : $\frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial Q}{\partial P})_T]_P \neq \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial Q}{\partial T})_P]_T \Longrightarrow$ δQ n'pas une différentielle totale exacte $\Longrightarrow$ Q n'est pas une fonction d'état.

Exercice 2

1- Soit l'équation d'état d'un système $(P + a)V - bT = 0$; a et b sont des constantes.

a- Donner l'expression différentielle de V.

b- Montrer que la différentielle de V est une différentielle totale exacte (D.T.E)

2- La pression de Vander Waals de n mole de gaz est donnée par $P(V,T) = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$

Calculer $\frac{\partial^2 P}{\partial V\,\partial T}$ et $\frac{\partial^2 P}{\partial T\,\partial V}$. Conclure.

Solution

1-a- L'expression de dV

On a: $(P + a)V-bT = 0 \Longrightarrow V = \frac{bT}{P+a}$

V dépend de P et T donc :

$dV = (\frac{\partial V}{\partial P})_T\, dP + (\frac{\partial V}{\partial T})_P\, dT.$

Avec :

$(\frac{\partial V}{\partial P})_T = \frac{\partial}{\partial P}(\frac{bT}{P+a})_T = \frac{-bT}{(P+a)^2}$

$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{bT}{P+a})_P = \frac{b}{P+a}$

Donc l'expression différentielle de V est :

$dV = \frac{-bT}{(P+a)^2}\, dP + \frac{b}{P+a}\, dT$

1-b- dV est-elle une différentielle totale exacte ?

dV est une D.T.E $\Leftrightarrow$ $\frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial V}{\partial P})_T]_P = \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial V}{\partial T})_P]_T$

$\frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial V}{\partial P})_T]_P = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{-bT}{(P+a)^2})_P = \frac{-b}{(P+a)^2}$

$\frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial V}{\partial T})_P]_T = \frac{\partial}{\partial P}(\frac{b}{P+a})_T = \frac{-b}{(P+a)^2}$

On a $\frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial V}{\partial P})_T]_P = \frac{\partial}{\partial P}[(\frac{\partial V}{\partial T})_P]_T \Longrightarrow$ dV est une différentielle totale exacte.

2- Calcul de $\frac{\partial^2 P}{\partial V\,\partial T}$ et $\frac{\partial^2 P}{\partial T\,\partial V}$.

$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$

$\frac{\partial^2 P}{\partial V\,\partial T} = \frac{\partial}{\partial V}[(\frac{\partial P}{\partial T})_V]_T$

$\frac{\partial^2 P}{\partial T\,\partial V} = \frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial P}{\partial V})_T]_V$

Avec :

- $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{nR}{V-nb}$
- $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = \frac{-nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2Van^2}{V^4}$

D'où :

- $\frac{\partial}{\partial V}[(\frac{\partial P}{\partial T})_V]_T = \frac{\partial}{\partial V}(\frac{nR}{V-nb})_T = \frac{-nR}{(V-nb)^2}$
- $\frac{\partial}{\partial T}[(\frac{\partial P}{\partial V})_T]_V = \frac{\partial}{\partial T}(\frac{-nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3})_V = \frac{-nR}{(V-nb)^2}$

On a : $\frac{\partial^2 P}{\partial V\,\partial T} = \frac{\partial^2 P}{\partial T\,\partial V} \Longrightarrow$ dP est une différentielle totale exacte $\Longrightarrow$ la pression est une fonction d'état.

Exercice 3

Déterminer le nombre de molécules présentes dans 1 mol de gaz à 0˚C dans les conditions de température et de pression dans : $1 m^3$, $1 cm^3$, $1 mm^3$ et $1 µm^3$.

Solution

- Calcul de nombre de molécules.

On sait que les conditions normales de pression et de température 1 mole de gaz contient $\mathcal{N}$ Avogadro de molécules. Et occupe un volume de 22.4 litres.

Donc : 22.4 $\ell \longrightarrow 6.023.10^{23}$ molécules

V $\longrightarrow$ x molécules

D'où : $x = \frac{6.023.10^{23} \text{ x } V}{22.4}$, ($1\ \ell = 10^{-3}\ m^3$, $1\ cm^3 = 10^{-6}\ m^3$, $1\ mm^3 = 10^{-3}\ cm^3$ et $1\ µm^3 = 10^{-3}\ mm^3$)

Pour :

V = 1 m^3, on aura : x = 2.68.10^{25} molécules.

V = 1 cm^3, on aura : x =2.68.10^{19} molécules.

V = 1 mm^3, on aura : x = 2.68.10^{16} molécules.

V = 1 µm^3, on aura : x = 2.68.10^{7} molécules.

Exercice 4

Soit trois récipients contenant respectivement du dihydrogène (H_2), du dioxygène (O_2) et du diazote (N_2) dans les conditions suivantes :

H_2 (2.25 ℓ, 250 mmHg, 20 °C), O_2 (5.50 ℓ, 250 mmHg, 20 °C) et N_2 (1.40 ℓ, 760 mmHg, 0 °C).

1- Calculer la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.

2- On mélange ces gaz dans le même récipient de volume 18.5 L à la température de 0 °C.

On suppose le mélange idéal. Calculer pour chaque gaz sa fraction massique, molaire et sa pression partielle. M(H) = 1 g/mol, M(O) = 16 g/mol, M(N) = 14 g/mol,

Solution

1- Calcul de la masse de chaque gaz

On a : PV = nRT avec $n = \frac{m}{M}$ on aura donc : $PV = \frac{m}{M}RT \Longrightarrow m = \frac{\mathbb{P}VM}{RT}$

$m(H_2) = \frac{250}{760}\frac{2.25X2}{0.082X293} = 0.06$, $m(O_2) = \frac{250}{760}\frac{5.50X32}{0.082X293} = 2.40$, $m(N_2) = \frac{760}{760}\frac{1.40X28}{0.082X273} = 1.75$

$m(H_2) = 0.06$ g, $m(O_2) = 2.40$ g, $m(N_2) = 1.75$ g

2- Calcul des fractions massiques, molaires et les pressions partielles des gaz.

- Calcul des fractions massiques de chaque gaz.

On a : $x_m(i) = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i}$ donc :

$$x_m(O_2) = \frac{m(O_2)}{\sum m_i} = \frac{m(O_2)}{m(O_2) + m(N_2) + m(H_2)}$$

$$x_m(O_2) = \frac{2.40}{2.40 + 1.75 + 0.06} = 0.57$$

$$x_m(N_2) = \frac{m(N_2)}{\sum m_i} = \frac{m(N_2)}{m(O_2) + m(N_2) + m(H_2)}$$

$$x_m(N_2) = \frac{1.75}{2.40 + 1.75 + 0.06} = 0.42$$

$$x_m(H_2) = \frac{m(H_2)}{\sum m_i} = \frac{m(H_2)}{m(O_2) + m(N_2) + m(H_2)}$$

$$x_m(H_2) = \frac{0.061}{2.40 + 1.75 + 0.06} = 0.01$$

- Calcul des fractions molaires de chaque gaz.

On a : $x_n(i) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$

- Calcul des nombres de moles de chaque gaz et le nombre de mole total

On a : $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ et $n_T = n(O_2) + n(N_2) + n(H_2)$

$n(O_2) = \frac{2.40}{32} = 0.075$, $n(N_2) = \frac{1.75}{28} = 0.0625$, $n(H_2) = \frac{0.061}{2} = 0.0305$

Donc : $n(O_2) = 0.075$ mol, $n(N_2) = 0.0625$ mol, $n(H_2) = 0.0305$ mol

$n_T = 0.0750 + 0.0625 + 0.0305 = 0.168$

$n_T = 0.168$ mol

D'où :

$x_n(O_2) = \frac{0.075}{0.168} = 0.446$, $x_n(N_2) = \frac{0.0625}{0.168} = 0.372$ et $x_n(H_2) = \frac{0.0305}{0.168} = 0.182$

- Calcul des pressions partielles des gaz.

D'après la loi de Dalton on a : $P_i = x_n(\mathrm{i}).\, P_T$. Avec :

$P_T = \frac{RTn_T}{\mathbb{V}}$

$P_T = \frac{0.082x273x0.168}{18.5} = 0.203$

$P_T = 0.203$ atm

$P(O_2) = x_n(O_2).\, P_T$

$P(O_2) = 0.446x0.203 = 0.091$

$P(O_2) = 0.091$ atm

$P(N_2) = x_n(N_2).\, P_T$

$P(N_2) = 0.372x0.203 = 0.075$

$P(N_2) = 0.075$ atm

$P(H_2) = x_n(H_2).\, P_T$

$P(H_2) = 0.182x0.203 = 0.037$

$P(H_2) = 0.037$ atm

Exercice 5

Une masse de 80 g d'un mélange gazeux (considéré comme un gaz parfait) composé d'azote (N_2) et d'éthane (C_2H_6) occupe un volume de 3.5 litres à 120 °C. Sachant que l'azote représente 45.14% en masse du mélange.

1- Calculer la pression totale du mélange gazeux.

2- Calculer la pression partielle de chaque gaz.

Données : M(H) = 1 g/mol, M(C) = 12 g/mol, M(N) = 14 g/mol

Solution

1- Calcul de la pression totale du mélange

$P_T V = n_T RT \Longrightarrow P_T \ \frac{n_T RT}{V}$. Avec :

$n_T = n(N_2) + n(C_2H_6)$

- Calcul de de $n(N_2)$ et $n(C_2H_6)$

On a : $n(N_2) = \frac{m(N_2)}{M(N_2)}$ et $(C_2H_6) = \frac{m(C_2H_6)}{M(C_2H_6)}$

- Calcul de de $m(N_2)$ et $m(C_2H_6)$

N_2 représente 45.14% de la masse totale du mélange qui est 80 g donc :

$m(N_2) = \frac{45.14 \ m_T}{100}$ et $m(C_2H_6) = m_T - m(N_2)$

$m(N_2) = \frac{45.14X80}{100} = 36.112$ et $m(C_2H_6) = 80 - 36.112 = 43.89$

$m(N_2) = 36.112$ g et $m(C_2H_6) = 43.89$ g

D'où :

$n(N_2) = \frac{36.112}{28} = 1.29$ et $n(C_2H_6) = \frac{43.89}{30} = 1.46$

$n(N_2) = 1.29$ mol et $n(C_2H_6) = 1.46$ mol

$n_T = 1.29 + 1.46 = 2.75$ mol

$P_T = \frac{2.75X0.082X393}{3.5} = 25.32$

$P_T = 25.32$ atm

2- Calcul des pressions partielles des gaz

$P_i = x_n(i).\, P_T = \frac{n_i}{n_T} P_T$ donc :

$P(N_2) = \frac{1.29}{2.75} x25.32 = 11.88$ et $P(C_2H_6) = \frac{1.463}{2.75} x25.32 = 13.47$

$P(N_2) = 11.88$ atm et $P(C_2H_6) = 13.47$ atm

Exercice 6

Soient 132 g de NO, 115 g d'O_2, 980 g de N_2 et 125 g de vapeur d'eau. Ces quatre gaz forment un mélange de gaz parfait qui occupe un volume de 0.155 m^3 à T = 303 K.

Calculer :

1- Le nombre de moles et la fraction molaire de chacun des constituants du mélange.

2- La pression partielle de chaque gaz.

Données : $R = 8.314 \ J.\ K^{-1}.mol^{-1}$

Solution

1- Calcul de nombre de mole de chaque gaz

On a : $n_i = \frac{mi}{Mi}$, donc :

$n(NO) = \frac{m(NO)}{M(NO)}$, $n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)}$, $n(N_2) = \frac{m(N_2)}{M(N_2)}$ et $n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)}$

$n(NO) = \frac{132}{30} = 4.4$, $n(O_2) = \frac{115}{32} = 3.6$, $n(N_2) = \frac{980}{28} = 35$ et $n(H_2O) = \frac{125}{18} = 6.9$

$n(NO) = 4.4$ mol, $n(O_2) = 3.6$ mol, $n(N_2) = 35$ mol, $n(H_2O) = 6.9$ mol

- Calcul des fractions molaires de chaque gaz :

On a : $x_n(i) = \frac{n_i}{n_T}$. Avec: $n_T = n(NO) + n(O_2) + n(N_2) + n(H_2O)$

$n_T = 4.4 + 3.6 + 35 + 6.9 = 49.9$

$n_T = 49.9$ mol

Donc :

$x_n(NO) = \frac{4.4}{49.9} = 0.09$, $x_n(O_2) = \frac{3.6}{49.9} = 0.07$, $x_n(N_2) = \frac{35}{49.9} = 0.70$ et $x_n(H_2O) = \frac{6.9}{49.9} = 0.14$.

2- Calcul de la pression partielle de chaque gaz

D'après la loi de Dalton on a : $P_i = x_n(i).\ P_T$

Avec :

$P_T = \frac{n_T RT}{V}$

$P_T = \frac{49.9x0.082x303}{155} = 8$

$P_T = 8$ atm

Donc :

$P(NO) = 0.09x8 = 0.72$

$P(NO) = 0.72$ atm

$P(O_2) = 0.07x8 = 0.56$

$P(O_2) = 0.56$ atm

$P(N_2) = 0.7x8 = 5.60$

$P(N_2) = 5.60$ atm

$P(H_2O) = 0.14x8 = 1.12$

$P(H_2O) = 1.12$ atm

I- Température

Définition de la température à l'échelle microscopique

C'est le degré d'agitation des particules (molécules, atomes, ions) qui constituent la matière.

Elle est mesurée à l'aide d'un thermomètre en utilisant trois échelles :

-Echelle linéaire en degré Celsius

-Echelle absolue : c'est l'échelle universelle, appelée degré absolue (K) tel que :

$T(K) = T(°C) + 273.15$

-Echelle Farenheit en degré Farenheit avec :

$T(°F) = 1.8T(°C) + 32$

II- Chaleur

D'après le principe zéro de la thermodynamique, si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième corps, ils sont en équilibre thermique entre eux.

II-1- Définition de la chaleur

C'est une forme d'énergie qui traverse la paroi séparant le système du milieu extérieur. Elle est notée Q, elle est mesurée en Joule ou en calories.

II-2- Types de chaleur

On distingue deux types de chaleur :

II-2-1- Chaleur sensible

C'est la chaleur qui est consommé ou produite par un système lorsque sa température varie à pression constante. Cette chaleur est donnée par la relation suivante :

$\delta Q = C\, dT$

Où C, est une constante caractéristique du système, appelée la capacité calorifique.

- Capacité calorifique

Par définition, la capacité calorifique d'un corps pur est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à ce corps pour élever sa température de 1degré. La capacité calorifique peut être calculée :

$C = m.c_m = n.\ c_n$

Avec :

C : capacité calorifique ($J.K^{-1}$)

m : masse du corps pur (Kg)

n : nombre de mole du corps pur (mol)

c_n: chaleur spécifique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

c_m: chaleur massique spécifique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)

- Chaleur massique ou molaire d'un corps pur On appelle chaleur molaire ou massique spécifique d'un corps, la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une unité de masse ou à une mole pour élever sa température de 1 degré.

Pour le cas d'un état gazeux, on définit la chaleur massique à pression constante c_P et à volume constant c_V.

II-2-2- Chaleur latente

La chaleur latente est la propriété caractéristique liée au changement d'état physique. On distingue :

-La chaleur latente de fusion d'un solide est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme de ce solide à la température de fusion pour le transformer en liquide à la même température.

Cette chaleur est donnée par la relation suivante : $Q = m \cdot L_f$

-La chaleur latente de vaporisation d'un liquide est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme de ce liquide à la température d'ébullition pour le transformer en gaz à la même température.

Cette chaleur est donnée par la relation suivante : $Q = m \cdot L_v$

II-3- Calorimétrie

II-3-1- Définition de calorimétrie

La calorimétrie est une partie de la chaleur qui permet de mesurer les quantités de chaleur (Q), son principe se repose sur la conservation de la quantité de chaleur d'un système.

A l'équilibre thermique on a : $\sum Q_i = 0$ où :

Q_i : chaleur échangée dans le calorimètre.

Un calorimètre désigne l'appareil qui sert à mesurer la chaleur, il est isolé thermiquement.

La quantité de chaleur échangée par un calorimètre est donnée par la relation suivante :

$$Q_{cal} = \mu\, c_e(t_{eq} - t_i) = C_{cal}\,(t_{eq} - t_i)$$

Avec :

t_{eq}: température d'équilibre

t_i : température initial

C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre ($J.K^{-1}$)

c_e : chaleur massique de l'eau ($J.\ Kg^{-1}.K^{-1}$)

μ : valeur en eau (Kg)

II-3-2- Valeur en eau d'un calorimètre

On appelle valeur en eau (µ) ou masse équivalente en eau du calorimètre, la masse d'eau qui échangerait la même quantité de chaleur que les accessoires dans les mêmes conditions expérimentales.

III- Travail des forces de pression

III-1- Définition

C'est l'énergie nécessaire pour déplacer ou déformer un corps. Il résulte d'une variation de pression extérieur. Le travail est mesuré en Joule

III-2- Expression du travail d'une transformation

Soit n mole de gaz parfait qui passe d'un état initial donné par (P_1, V_1, T_1) à un état final donné par (P_2, V_2, T_2). Le travail échangé au cours de cette transformation est donné par :

$\delta W = -P_{ext} . dV$

-Transformation isochore : la transformation se fait à volume constant (dV = 0) donc :

$\delta W = -P_{ext}. dV = 0$

- Transformation isobare : on a : $\delta W = -P_{ext} .dV \Longrightarrow W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P (V_2 - V_1)$

-Transformation isotherme réversible : le travail échangé au cours de cette transformation est donné par : $\delta W_{rev} = -P_{ext} .dV \Longrightarrow W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT\ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln \frac{P_1}{P_2}$

-Transformation isotherme irréversible : on comprime brutalement le gaz de manière irréversible, le travail échangé au cours de cette transformation est donné par :

$\delta W_{rev} = -P_{ext}. dV = P_2(V_2 - V_1)$

Exercices et solution

Exercice 1

1- Calculer la température d'équilibre dans les systèmes adiabatiques suivants :

a- Une quantité d'eau à 20 ˚C mélangée avec la même quantité d'eau à 60 ˚C.

b- Un mélange de 20 g d'eau à 20 ˚C avec 40 g d'eau à 60 ˚C.

2- Un calorimètre de valeur en eau µ de 24 g contient une masse d'eau m_1 de 300 g à 20 ˚C, on lui ajoute un solide de masse m_2 de 34.7 g portée 75 ˚C. La température d'équilibre vaut

25.8 ˚C.

- Sachant que la chaleur massique d'eau est de 4180 J. Kg^{-1}. K^{-1}. Calculer la chaleur massique du solide.

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre

a- Un mélange d'une quantité d'eau à 20 ˚C avec la même quantité d'eau à 60 ˚C

Système 1 : l'eau froide (m_1, t_1= 20 °C) $\Longrightarrow Q_1 = m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)$

Système 2 : l'eau chaude (m_2, t_2 = 60 °C) $\Longrightarrow Q_2 = m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2)$

On a $\sum_{i=1}^{i=n} Q_i = 0$ (système adiabatique)

$Q_1 + Q_2 = 0 \Longrightarrow m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2) = 0$. Avec $m_1 = m_2$

On aura alors :

$$t_{eq} = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

$$t_{eq} = \frac{20 + 60}{2} = 40$$

Donc : t_{eq}= 40 °C

b- Un mélange de 20 g d'eau à 20 ˚C et 40 g d'eau à 60 ˚C

Système 1 : l'eau froide (m_1= 20 g, t_1 = 20 °C) $\Longrightarrow Q_1 = m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)$

Système 2 : l'eau chaude (m_2 = 40 g, t_2 = 60 °C) $\Longrightarrow Q_2 = m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2)$

On a : $Q_1 + Q_2 = 0 \Longrightarrow m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) = 0 \Longrightarrow t_{eq} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$

$t_{eq} = \frac{20\times 20\,+\,40\times 60}{20+40} = 46.66$

Donc : $t_{eq} = 46.66\ ^\circ C$

2- Calcul de la chaleur massique du solide

Système 1 : eau + calorimètre $\Longrightarrow Q_1 = Q_{cal} + Q_{eau} = \mu c_e(t_{eq} - t_1) + m_e c_e\,(t_{eq} - t_1)$

Système 2 : solide $\Longrightarrow Q_2 = m_s c_s\,(t_{eq} - t_2)$

Le système est adiabatique et $t_2 > t_1$ donc, le solide cède de la chaleur à l'ensemble (calorimètre + eau).

On a : $Q_1 + Q_2 = 0 \Longrightarrow \mu c_e(t_{eq} - t_1) + m_e c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_s c_s\,(t_{eq} - t_2) = 0$

Donc :

$(\mu + m_e)c_e(t_{eq} - t_1) + m_s c_s\,(t_{eq} - t_2) = 0 \Longrightarrow m_s c_s\,(t_{eq} - t_2) = -\,(\mu + m_e)c_e(t_{eq} - t_1)$

D'où : $c_s = -\frac{(m_e + \mu)c_e(t_{eq} - t_1)}{m_s(t_{eq} - t_2)}$

$c_s = -\frac{(24\,+\,300)\,\times 4180\times(25.8\,-\,20)}{34.7\times(25.8\,-\,75)} = 4601$

$c_s = 4601$ J /KgK

Exercice 2

1- On veut évaluer la chaleur spécifique massique d'une huile en connaissant celle de l'eau

($c_e = 1$ cal.K^{-1}.g^{-1}) . Pour cela on mélange 100 g d'eau initialement à 30 ˚C avec 80 g d'huile initialement à 8 ˚C dans une enceinte adiabatique. On constate que la température finale est à 23 ˚C.

- Quelle est la chaleur spécifique massique de l'huile ?

2- On place 100 g d'eau dans un calorimètre à une température de 25 ˚C. On ajoute 100 g d'eau à 30 ˚C, la température finale est de 27 ˚C.

-Quelle est la valeur en eau de ce calorimètre ?

Solution

1- Calcul de la chaleur spécifique massique de l'huile (c_h)

Système 1 : l'eau (m_1= 100 g, t_1= 30 °C)

Système 2 : l'huile (m_2 = 80 g, t_2 = 8 °C)

On a : $t_1 > t_2 \Longrightarrow$ l'eau cède une quantité de chaleur et l'huile la reçoit.

Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par l'eau : $Q_1 = m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)$

Soit Q_2 la quantité de chaleur reçue par l'huile : $Q_2 = m_2 c_h\,(t_{eq} - t_2)$

Avec c_h: est la chaleur spécifique massique de l'huile.

Le calorimètre contenant (eau + huile) est adiabatique donc, à l'équilibre, la chaleur cédée par l'eau est reçue par l'huile, d'où : $Q_1 + Q_2 = 0 \Longrightarrow m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_h\,(t_{eq} - t_2) = 0$

Donc :

$$c_h = -\frac{m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)}{m_2\,(t_{eq} - t_2)}$$

$$c_h = -\frac{100\times 1\,(23 - 30)}{80\times (23 - 8)} = 0.583$$

Donc : $c_h = 0.583$ cal.K^{-1}.g^{-1}

2- Calcul de la valeur en eau du calorimètre (μ)

Système 1 : l'eau + le calorimètre (m_1 = 100 g, μ = ?, t_1= 25 °C)

Système 2 : l'eau (m_2 = 100 g, t_2 = 30 °C)

On a : $t_1 < t_2$

La quantité de chaleur reçue par le système 1 est : $Q_1 = m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) + \mu c_e\,(t_{eq} - t_1)$

La quantité de chaleur cédée par le système 2 est : $Q_2 = m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2)$

Le calorimètre est adiabatique, donc : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_1 + \mu) c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2) = 0 \Longrightarrow (m_1 + \mu)\,(t_{eq} - t_1) = -\,m_2\,(t_{eq} - t_2)$

D'où : $\mu = -\dfrac{m_2\,(t_{eq} - t_2)}{(t_{eq} - t_1)} - m_1$

$$\mu = -\frac{100\,(27 - 30)}{(27 - 25)} - 100 = 50$$

Donc : μ = 50 g

Exercice 3

1- Dans un calorimètre à une température t_1= 15.5 ˚C, on verse une masse d'eau m_e de 90 g à t_2 de 25 ˚C. La température d'équilibre est de 24.5 ˚C.

- Calculer la valeur en eau μ du calorimètre.

2- Ensuite, on plonge dans le même calorimètre une masse de 100 g de platine porté à la température de 104 ˚C. La nouvelle température d'équilibre est de 27.7 ˚C.

- Calculer la chaleur massique du platine c_{Pt}.

Données : Chaleur massique de l'eau c_e= 4185 J. Kg^{-1}. K^{-1}

Solution

1-Calcul de la valeur en eau du calorimètre μ

Système 1 : l'eau (m_e= 90 g, t_2 = 25 °C)

Système 2 : calorimètre (μ, t_1 = 15.5 °C)

On a : $t_2 > t_1 \Longrightarrow$ l'eau cède une quantité de chaleur au calorimètre.

Soit Q_1 la chaleur cédée par l'eau : $Q_1 = m_e c_e (t_{eq} - t_2)$

Soit Q_2 la chaleur reçue par le calorimètre : $Q_2 = \mu c_e\ (t_{eq} - t_1)$

Le système (eau + calorimètre) est adiabatique, donc : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$m_e c_e (t_{eq} - t_2) + \mu c_e\ (t_{eq} - t_1) = 0 \Longrightarrow \mu = -\frac{m_e\ (t_{eq} - t_2)}{(t_{eq} - t_1)}$$

$$\mu = -\frac{90(24.5 - 25)}{(24.5 - 15.5)} = 5$$

Donc : μ = 5 g

2- Calcul de la chaleur massique du platine

Système 1 : eau + calorimètre (m_e = 100 g, μ = 5 g, t_1 = 24.5 °C)

Système 2 : platine (m_{Pt}= 100 g, t_{Pt} = 104 °C)

On a : $t_{Pt} > t_1 \Longrightarrow$ le corps chaud (platine) cède une quantité de chaleur au corps froid (eau + calorimètre).

- Soit Q_1 la chaleur reçoit par l'eau et le calorimètre : $Q_1 = (m_e + \mu)c_e\,(t_{eq} - t_1)$

- Soit Q_2 la chaleur cédée par le platine : $Q_2 = m_{Pt}c_{Pt}\,(t_{eq} - t_{Pt})$

A l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_e + \mu)c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_{Pt}c_{Pt}\,(t_{eq} - t_{Pt}) = 0 \Longrightarrow m_{Pt}c_{Pt}\,(t_{eq} - t_{Pt}) = -\,(m_e + \mu)c_e\,(t_{eq} - t_1)$

$$c_{Pt} = -\,\frac{(m_e + \mu)\,C_e(t_{eq} - t_1)}{m_{Pt}(t_{eq} - t_{Pt})}$$

$$c_{Pt} = -\,\frac{(90+5)\times 4180\times (27.7-24.5)}{100\times(27.7-104)} = 166.5$$

Donc : $c_{Pt} = 166.5$ J.Kg^{-1}.K^{-1}

Exercice 4

1- Un calorimètre supposé parfaitement isolé contient une masse m_1= 500 g d'eau à la température t_1= 19 °C. On y ajoute une masse m_2 de 150 g d'eau à la température t_2= 25.7 °C ; un équilibre s'établit alors à la température t_{eq}= 20.5 °C.

- Calculer la capacité calorifique du calorimètre C_{cal}.

2- Dans le calorimètre précédent contenant maintenant une masse m_3= 750 g d'eau à la température t_3= 19 °C, on immerge un bloc de cuivre de masse m_4 égale à 550 g porté à la température t_4 qui est de 92 °C. La température finale de l'ensemble est de t_{eq}= 23.5 °C.

- Quelle est la chaleur massique du cuivre ?

Donnée : c_e = 4180 J.K^{-1} .Kg^{-1}

Solution

1– Calcul de la capacité calorifique du calorimètre C_{cal}

On a : $t_1 < t_2$, donc :

- Soit Q_1 la quantité de chaleur reçue par l'eau froide et le calorimètre :

$Q_1 = m_1c_e\,(t_{eq} - t_1) + C_{cal}\,(t_{eq} - t_1) = (m_1c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_1)$

- Soit Q_2 la quantité de chaleur cédée par l'eau chaude :

$Q_2 = m_2c_e\,(t_{eq} - t_2)$

Le système est adiabatique, à l'équilibre, on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_1 c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2) = 0 \Longrightarrow (m_1 c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_1) = -m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2)$

Donc : $C_{cal} = -\frac{m_2 c_e\,(t_{eq} - t_2)}{(t_{eq} - t_1)} - m_1 c_e$

$C_{cal} = -\frac{0.15 \times 4180 \times (20.5 - 25.7)}{(20.5 - 19)} - 0.5 \times 4180 = 83.6$

$C_{cal} = 83.6$ J/K

2– Calcul de la chaleur massique du cuivre (c_{Cu})

On a : $t_3 < t_4$, donc :

Soit Q_1 la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre : $Q_1 = (m_3 c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_3)$

Soit Q_2 la quantité de chaleur cédée par le cuivre : $Q_2 = m_4 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_4)$

Le système est adiabatique, à l'équilibre, on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_3 c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_3) + m_4 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_4) = 0$, donc :

$(m_3 c_e + C_{cal})\,(t_{eq} - t_3) = -m_4 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_4)$

$c_{Cu} = -\frac{(m_3 c_e + C_{cal})(t_{eq} - t_3)}{m_4 (t_{eq} - t_4)}$

$c_{Cu} = -\frac{(0.75 \times 4180 + 83.6)(23.5 - 19)}{0.55(23.5 - 92)} = 384.44$

$c_{Cu} = 384.44$ J.Kg^{-1}.K^{-1}

Exercice 5

1- Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour ramener 10 moles de glace de $t_1 = -10$ °C à $t_2 = 120$ °C.

2- A un système constitué de 50 g de glace à -7 °C, on fournit une chaleur de 650 KJ, que se passera-t-il ?

Données : $c_e = 4.18$ KJ. Kg^{-1}K^{-1}, $c_s = 2.1$ KJ. Kg^{-1}K^{-1}, $L_f\,(H_2O) = 333$ KJ/Kg, $c_V = 2020$ J. Kg^{-1}K^{-1}, $L_v\,(H_2O) = 2256$ KJ/Kg, $M(H_2O) = 18$ g/mol

Solution

1- Calcul de la chaleur nécessaire pour ramener 10 moles de glace de -10 °C à 120 ˚C

Entre -10 °C et 120 ˚C l'eau subit deux changement d'état : une fusion à 0 °C et une vaporisation à 100 °C

$$\underset{t_1 = -10\,°C}{H_2O\,(s)} \xrightarrow{Q_1} \underset{t_2 = 0\,°C}{H_2O\,(s)} \xrightarrow{Q_2} \underset{t_2}{H_2O\,(l)} \xrightarrow{Q_3} \underset{t_3 = 100\,°C}{H_2O\,(l)} \xrightarrow{Q_4} \underset{t_3}{H_2O\,(g)} \xrightarrow{Q_5} \underset{t_4 = 120\,°C}{H_2O\,(g)}$$

Soit Q la chaleur nécessaire pour ramener 10 moles de glace de -10 °C à 120 ˚C.

Donc : $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$. Avec :

Q_1, Q_3 et Q_5 : sont des chaleurs sensibles.

Q_2 : chaleur latente de fusion de la glace.

Q_4: chaleur latente de vaporisation de l'eau.

$Q_1 = mc_s\,(t_2 - t_1)$

$Q_2 = mL_f$

$Q_3 = mc_e\,(t_3 - t_2)$

$Q_4 = m\,L_v$

$Q_5 = mc_V\,(t_4 - t_3)$

Donc : $Q = m[c_s\,(t_2 - t_1) + L_f + c_e\,(t_3 - t_2) + L_v + c_V\,(t_4 - t_3)]$

- Calcul de la masse de 10 moles d'eau

On a : $m = n \times M$

$m = 10 \times 18 = 180$

Donc: $m = 180$ g $= 0.18$ Kg

On aura donc :

$Q = 0.18 \times [2.1(0 + 10) + 333 + 4.18(100 - 0) + 2256 + 2.02(120 - 100] = 146.64$

Donc : $Q = 146.64$ KJ

2- Que se passe-t-il si on fournit une chaleur de 650 KJ à 50 g de glace à -7 ˚C.

- Calcul de la chaleur nécessaire pour passer de -7 °C à 0 °C avec de totale de la glace.

$$\underset{t_1 = -7\ °C}{H_2O(s)} \xrightarrow{Q_1} \underset{t_2 = 0\ °C}{H_2O(s)} \xrightarrow{Q_2} \underset{t_2}{H_2O(l)}$$

On a : $Q_1 + Q_2 = mc_s(t_2 - t_1) + mL_f = m[c_s\,(t_2 - t_1) + L_f]$

$Q_1 + Q_2 = 0.05[2.1(0 + 7) + 333] = 17.385$

$Q_1 + Q_2 = 17.385$ KJ

Nous remarquons que : $|Q_1 + Q_2| <<< |Q_{fourni}| \Longrightarrow$ toute la glace fond.

L'excès de chaleur $|Q - |Q_1 + Q_2|$ = 649.98 KJ, permettra-t-il la vaporisation totale de cette eau.

- Calcul de la chaleur nécessaire pour passer de 0°C à 100 °C avec changement d'état.

$$\underset{t_2 = 0\ °C}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_3} \underset{t_3 = 100\ °C}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_4} \underset{t_3}{H_2O(g)}$$

On a : $Q_3 + Q_4 = mc_e(t_3 - t_2) + mL_v = m[c_e(t_3 - t_2) + L_v]$

$Q_3 + Q_4 = 0.05[4.18(100 - 0) + 2256] = 133.7$

$Q_3 + Q_4 = 133.7$ KJ

$Q_3 + Q_4 < 649.98$ KJ $\Longrightarrow$ toute l'eau passe à l'état vapeur

Donc, on aura : $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 17.385 + 133.7 = 151.08$ KJ qui est inférieure à la chaleur fournée $\Longrightarrow$ toute la glace est transformée en vapeur, et la température finale du système et supérieur à 100 ° C.

Exercice 6

Pour transformer 50 g d'eau (solide) de -20 ˚C à 100 ˚C, il faut fournir 36.45 Kcal. Calculer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau (L_v), on suppose que le système est isolé.

Données : $c_e = 1$ cal.$K^{-1}g^{-1}$, $c_s = 0.5$ cal .$K^{-1}g^{-1}$, $L_f\,(H_2O) = 1440$ cal. mol^{-1}

Solution

- Calcul de la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau L_v

H_2O (s) $\xrightarrow{Q_1}$ H_2O (s) $\xrightarrow{Q_2}$ H_2O (l) $\xrightarrow{Q_3}$ H_2O(l) $\xrightarrow{Q_4}$ H_2O (g)

t_1 = -20 °C t_2= 0 °C t_2 t_3 = 100 °C t_3

La quantité de chaleur totale (Q_T) est de 36.45 Kcal avec :

$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$

$Q_T = mc_s\,(t_2 - t_1) + mL_f + mc_e\,(t_3 - t_2) + mL_v$

Donc :

$L_v = \frac{Q_T}{m} - c_s\,(t_2 - t_1) - L_f - c_e\,(t_3 - t_2)$

$L_v = \frac{36450}{50}$ - 0.5(0 + 20) - $\frac{1440}{18}$ – 1(100 – 0) = 539

Donc : L_v = 539 cal/g = 539x18 = 9702 cal/mol.

Exercice 7

Dans un calorimètre en cuivre de masse m_{cal} = 100 g contenant une masse d'eau m_e de 200 g à t_1= 4 ˚C, on introduit une masse m_2 de 300 g de cuivre à t_2 de -20 ˚C.

1- Calculer la température d'équilibre t_{eq}, sachant que $t_{eq} > 0$

2- Que se passe-t-il si le cuivre introduit est à la température t_2 = -50 ˚C. Déterminer l'état final du système dans ce cas.

Données : c_{Cu} = 395 J. Kg^{-1} .K^{-1}, L_f (H_2O) = 333 KJ/Kg, c_e= 4.18 KJ. Kg^{-1}.K^{-1}

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre t_{eq}

Système 1 : eau + calorimètre (m_e = 200 g, m_{cal} = 100 g, t_1 = 4 °C)

Système 2 : cuivre (m_2 = 300 g, t_2 = -20 °C)

On a : $t_1 > t_2$ $\Longrightarrow$ le système (eau + calorimètre) cède une quantité de chaleur au cuivre.

Soit Q_1 la chaleur cédée par l'eau et le calorimètre : $Q_1 = (m_e c_e + m_{cal} c_{cal})\,(t_{eq} - t_1)$.

Avec : $c_{cal} = c_{Cu}$

Soit Q_2 la chaleur reçue par le cuivre : $Q_2 = m_2 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_2)$.

A l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$ (système adiabatique).

Donc : $(m_e c_e + m_{cal} c_{Cu})\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_2) = 0$

D'où : $t_{eq} = \frac{(m_e\, c_e + m_{cal} c_{Cu}) t_1 + m_2\, c_{Cu} t_2}{m_e\, c_e + c_{Cu}(m_{cal} + m_2)}$

$t_{eq} = \frac{(0.2\times4180+0.1\times395)\times4+0.3\times395\times(-20)}{0.2\times4180+395\times(0.1+0.3)} = 1.\ 14$

Donc : $t_{eq} = 1.14$ ˚C

2- Si le cuivre est introduit à la température -50 ˚C

Supposons que la température d'équilibre est 0 °C :

- Calculons d'abord la quantité de chaleur nécessaire au cuivre pour passer de -50 °C à 0 °C.
$Q_{reçue} = m_2 c_{Cu}\,(t_{eq} - t_2)$

$Q_{reçue} = 0.3 \times 395(0 + 50) = 5925$

Donc : $Q_{reçue} = 5925$ J = 5.925 KJ

La quantité de chaleur cédée par le système (eau + calorimètre) lorsqu'il passe de 4 °C à 0 °C sans changement d'état de l'eau est de :

$$\underset{t_1 = 4\ °C}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{0\ °C}{H_2O\ (l)}$$

$Q_{cédée} = (m_e c_e + m_{cal} c_{Cu})\,(t_{eq} - t_1)$

$Q_{cédée} = (0.2\times4180 + 0.1\times395)\,(0 - 4) = -3502$

Donc : $Q_{cédée} = -3502$ J = -3.502 KJ

On a : $|Q_{cédée}| < |Q_{reçue}| \Longrightarrow$ l'eau va se solidifier.

- Calculons maintenant la quantité de chaleur cédée par le système (eau + calorimètre) pour passer de 4 °C à 0 °C avec solidification totale de l'eau (changement d'état).

$$\underset{t_1 = 4\ °C}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{0\ °C}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{0\ °C}{H_2O\ (s)}$$

$Q_{cédée} = (m_e c_e + m_{cal} c_{Cu})\,(t_{eq} - t_1) + m_e L_s = (m_e c_e + m_{cal} c_{Cu})\,(t_{eq} - t_1) - m_e L_f$

$Q_{cédée} = (0.2\times4180 + 0.1\times395)\,(0 - 4) - 0.2\times333 = -70.102$

Donc : $Q_{cédée}$ = -70.102 KJ

Nous remarquons que $|Q_{reçue}| << |Q_{cédée}| \Longrightarrow t_{eq}$= 0 °C avec solidification partielle de l'eau

- Détermination de la composition du mélange (m_s et m_e)

A l'équilibre on a : $Q_{cédée}$ = - $Q_{reçue}$

$(m_e c_e + m_{cal} c_{Cu})\ (t_{eq} - t_1)$ - $m_e L_f$ = - $Q_{reçue}$. Avec : m_s c'est la masse de l'eau qui devient solide.

Donc : $m_s = \frac{(m_{cal} c_{Cu} + m_e c_e)(t_{eq} - t_1) + Q_{réçue}}{L_f}$

$m_s = \frac{-3.502+5.925}{333}$ = 0.00727

m_s = 0.00727 Kg = 7.27 g

Donc, l'état final $\begin{cases} t_{eq} = 0\ °C \\ m_{liquide} = m_e - m_{glace} = 200 - 7.27 = 192.73\ g \\ m_{glace} = 7.27\ g \end{cases}$

Exercice 8

Dans un calorimètre adiabatique contenant initialement 1 Kg d'eau à 25 ˚C, on ajoute un bloc de glace de 50 g portée à -7 ˚C.

L'équilibre est atteint à une température de 20.28 °C.

- Calculer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre.

Données : c_e= 1 cal.g^{-1} .K^{-1}, c_s= 0.5 cal.g^{-1} .K^{-1}, L_f = 80 cal/g

Solution

- Calcul de la capacité calorifique du calorimètre C_{cal}

Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par l'eau et le calorimètre :

$Q_1 = m_e c_e\ (t_{eq} - t_1) + C_{cal}\ (t_{eq} - t_1) = (m_e c_e + C_{cal})\ (t_{eq} - t_1)$

Soit Q_2 la quantité de chaleur reçue par la glace :

H_2O (s) $\longrightarrow$ H_2O(s) $\longrightarrow$ H_2O (l) $\longrightarrow$ H_2O (l)

t_2 = -7 °C   t = 0 °C   t = 0 °C t_{eq}= 20.28 °C

$Q_2 = m_s c_s\ (t - t_2) + m_s L_f + m_s c_e\ (t_{eq} - t)$

Le système est adiabatique, à l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_e c_e + C_{cal})\ (t_{eq} - t_1) + m_s c_s\ (t - t_2) + m_s L_f + m_s c_e\ (t_{eq} - t) = 0$

Donc : $C_{cal} = -\ \frac{m_s c_s\ (t - t_2) + m_s c_e\ (t_{eq} - t) + m_s L_f}{(t_{eq} - t_1)} - m_e c_e$

$C_{cal} = -\ \frac{50\times0.5\times(7) + 50\times1\times(20.28) + 50X80}{(20.28 - 25)} - 1000\times1 = 99.36$

Donc : C_{cal} = 99.36 cal/K

Exercice 9

1- Un calorimètre adiabatique de capacité calorifique négligeable, contient 200 g d'eau à 20 ˚C, on ajoute 200 g d'eau à une température de 50 ˚C. Calculer la température d'équilibre.

2- Partant de l'équilibre précédent, on introduit 145 g de glace à 0 ˚C, toute la glace est fondue, la nouvelle température finale est 4.4 ˚C. Calculer la chaleur latente de fusion de la glace.

Données : Chaleur massique de l'eau : $c_e = 4.18\ J.\ g^{-1}.\ K^{-1}$

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre du mélange

On a : $t_2 > t_1$

Système 1 : l'eau froide (m_1= 200 g , t_1 = 20 °C) $\Longrightarrow Q_1 = m_1 c_e\ (t_{eq} - t_1)$

Système 2 : l'eau chaude (m_2= 200 g , t_2 = 50 °C) $\Longrightarrow Q_2 = m_2 c_e\ (t_{eq} - t_2)$

On a : $Q_1 + Q_2 = 0$ (système adiabatique)

$m_1 c_e\ (t_{eq} - t_1) + m_2 c_e\ (t_{eq} - t_2) = 0$

$t_{eq} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$

$t_{eq} = \frac{200\times20 + 200\times50}{200+200} = 35$

t_{eq}= 35 ˚C

2- Calcul de la chaleur latente de fusion de la glace L_f

Le système est constitué de :

- L'eau ($m = m_1 + m_2$ = 400 g, t = 35 °C)

- Glace (m_s= 145 g, t_s = 0 °C)

On a : t > t_s donc :

- Soit Q_1 la chaleur cédée par l'eau : $\underset{t = 35\ °C}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{t_{eq} = 4.4\ °C}{H_2O\ (l)}$ Avec : $Q_1 = mc_e\ (t_{eq} - t)$

- Soit Q_2 la chaleur reçue par la glace : $\underset{t_s = 0\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_f = 0\ °C}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{t_{eq} = 4.4\ °C}{H_2O(l)}$

Avec : $Q_2 = m_sL_f + m_sc_e\ (t_{eq} - t_f)$

Le système (eau + glace) est adiabatique, donc :

$Q_1 + Q_2 = 0$

$mc_e\ (t_{eq} - t) + m_sL_f + m_sc_e\ (t_{eq} - t_f) = 0$

Donc : $L_f = -\ \frac{mc_e(t_{eq} - t) + m_s\ c_e(t_{eq} - t_f)}{m_s}$

$L_f = -\ \frac{400\times 4.18\times (4.4 - 35) + 145\times 4.18\times (4.4 - 0)}{145} = 334.46$

Donc : L_f = 334.46 J/g

Exercice 10

On considère 600 g d'eau à la température de 60 ˚C qu'on mélange à une masse m de glace à la température de 0 ˚C dans un calorimètre adiabatique. Si la température d'équilibre est de 27 ˚C, déterminer la masse de glace m.

Données : c_e = 1 cal.K^{-1}.g^{-1}, c_s = 0.5 cal.K^{-1}.g^{-1}, L_f (glace) = 80 cal/g.

Solution

- Calcul de la masse de la glace

L'eau (m_e = 600 g, t_1 = 60 ˚C).

Glace (m_s = ?, t_2 = 0 ˚C).

On a : $t_1 > t_2 \Longrightarrow$ le corps chaud est l'eau et le corps froid est la glace

- Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par l'eau lorsqu'elle passe de t_1 à t_{eq}:

$Q_1 = m_e c_e (t_{eq} - t_1)$

- Soit Q_2 la quantité de chaleur reçue par la glace lorsqu'elle passe de t_2 à t_{eq}

$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \longrightarrow H_2O(l)$

$t_2 = 0$ °C $\quad t_2 = 0$ °C $\quad t_{eq} = 27$ °C

$Q_2 = m_s L_f + m_s c_e (t_{eq} - t_2)$

Le système est adiabatique, à l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$m_e c_e (t_{eq} - t_1) + m_s L_f + m_s c_e (t_{eq} - t_2) = 0$

Donc : $m_s [L_f + c_e (t_{eq} - t_2)] = - m_e c_e (t_{eq} - t_1)$

On aura donc : $m_s = - \frac{m_e c_e \ (t_{eq} - t_1)}{[\ L_f + \ c_e (t_{eq} - t_2)}$

$m_s = - \frac{600 \times 1 \times (27 - 60)}{[80 + 1 \times (27 - 0)} = 185$

Donc : $m_s = 185$ g

Exercice 11

Dans un calorimètre adiabatique contenant initialement une masse d'eau m_1 de 500 g à la température $t_1 = 20$ ˚C, on ajoute une masse de glace m_2 à la température t_2 de -10 ˚C.

La température d'équilibre est de $t_{éq} = 10$ °C

-Calculer la masse m_2 de glace introduite dans le calorimètre.

Données : $c_e = 1$ cal.g^{-1}.K^{-1} , $c_s = 0.5$ cal.g^{-1}.K^{-1}, $L_f = 80$ cal/g

Solution

-Calcul de la masse de glace m_2

Le système est constitué de :

L'eau ($m_1 = 500$ g, $t_1 = 20$ ˚C).

Glace ($m_2 = ?$, $t_2 = -10$ ˚C).

On a : $\sum_{i=1}^{i=n} Q_i = 0$ (système adiabatique)

Donc : $Q_1 + Q_2 = 0$. Avec :

Q_1 : la quantité de chaleur cédée par l'eau lorsqu'elle passe de t_1 à t_{eq} : $Q_1 = m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)$

Q_2 : la quantité de chaleur reçue par la glace lorsqu'elle passe de t_2 à t_{eq} :

$$\underset{t_2 = -10\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_f = 0\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_f}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{t_{eq} = 10\ °C}{H_2O\ (l)}$$

$Q_2 = m_2 c_s\,(t_f - t_2) + m_2 L_f + m_2 c_e\,(t_{eq} - t_f)$

On aura donc : $m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_s\,(t_f - t_2) + m_2 L_f + m_2 c_e\,(t_{eq} - t_f) = 0$

D'où : $m_2 = -\dfrac{m_1 c_e\,(t_{eq} - t_1)}{c_s(t_f - t_2) + L_f + c_e(t_{eq} - t_f)}$

$m_2 = -\dfrac{500\text{x}1(10-20)}{0.5(0+10)+80+1(10-0)} = 52.63$

Donc : $m_2 = 52.63$ g

Exercice 12

Un calorimètre en aluminium (m_{cal} = 2 Kg), contient une masse m_e de 4 Kg d'eau à t_1 de 40 ˚C, on plonge un morceau d'aluminium de masse m_2 de 1 Kg à t_2 de 80 ˚C. La température d'équilibre de l'ensemble vont 50 ˚C.

1- Calculer la chaleur massique de l'aluminium.

2- Quelle masse de glace de température -4 ˚C faut-il ajouter au système précédent de température t = 50 °C pour avoir une température de l'ensemble de 40 ˚C ?

Données : c_e= 1 cal.K^{-1}.g^{-1}, c_s= 0.5 cal.K^{-1}.g^{-1}, L_f(glace) = 80 cal /g

Solution

1- Calcul de la chaleur massique de l'aluminium.

Système 1 : eau + calorimètre (m_e = 4 Kg g, m_{cal} = 2 Kg g, t_1 = 40 °C)

Système 2 : aluminium (m_2 = 1 Kg, t_2 = 80 °C)

On a : $t_2 > t_1 \Longrightarrow$ le corps chaud (aluminium) va céder une chaleur pour passer de t_2 à t_{eq} et le corps froid (eau + calorimètre) reçoit la chaleur cédée par l'aluminium et passe de t_1 à t_{eq} .

– Soit Q_1 la chaleur reçue par l'eau et le calorimètre : $Q_1 = m_e c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_{cal} c_{cal}\,(t_{eq} - t_1)$

- Soit Q_2 la chaleur cédée par l'aluminium : $Q_2 = m_2 c_{Al}\,(t_{eq} - t_2)$

A l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$ (système adiabatique)

Donc : $m_e c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_{cal} c_{cal}\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_{Al}\,(t_{eq} - t_2) = 0$. Avec : $c_{cal} = c_{Al}$

$m_{cal} c_{Al}\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_{Al}\,(t_{eq} - t_2) = - m_e c_e\,(t_{eq} - t_1)$

D'où : $c_{Al} = - \dfrac{m_e c_e (t_{eq} - t_1)}{[m_{cal}(t_{eq} - t_1) + m_2 (t_{eq} - t_2)]}$

$c_{Al} = - \dfrac{4000 \times 1 (50 - 40)}{[2000 \times (50 - 40) + 1000 \times (50 - 80)]} = 4$

$c_{Al} = 4$ cal.K^{-1}.g^{-1}

2- Calcul de la masse de glace ajoutée m_s

Système 1 : (l'eau + calorimètre + aluminium) à t = 50 °C $\Longrightarrow$ cède une quantité de chaleur Q_1 pour passer d'une température de 50 °C à 40 °C.

Système 2 : (morceau de glace) à t_s = -4 °C $\Longrightarrow$ reçoit une quantité de chaleur Q_2 pour passer de -4 °c à 40 °C.

On a : $Q_1 = m_e c_e\,(t_{eq} - t) + m_{cal} c_{Al}\,(t_{eq} - t) + m_2 c_{Al}\,(t_{eq} - t)$

Donc : $Q_2 = (m_e c_e + m_{cal} c_{Al} + m_2 c_{Al})\,(t_{eq} - t)$

La chaleur Q_1 (quantité de chaleur reçue par la glace) est calculée par le chemin suivant :

$$\underset{t_s = -4\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_f = 0\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_f}{H_2O\ (l)} \longrightarrow \underset{t_{eq} = 40\ °C}{H_2O\ (l)}$$

$Q_2 = m_s c_s\,(t_f - t_s) + m_s L_f + m_s c_e\,(t_{eq} - t_f)$

Le système est adiabatique, à l'équilibre on a : $Q_1 + Q_2 = 0$

$(m_e c_e + m_{cal} c_{Al} + m_2 c_{Al})\left(t_{eq} - t\right) + m_s c_s\,(t_f - t_s) + m_s L_f + m_s c_e\,(t_{eq} - t_f) = 0$

$m_s[c_s\,(t_f - t_s) + L_f + c_e\,(t_{eq} - t_f)] = -(m_e c_e + m_{cal} c_{Al} + m_2 c_{Al})\left(t_{eq} - t\right)$

Donc : $m_s = - \dfrac{(t_{eq} - t)(m_e c_e + m_{cal} c_{Al} + m_2 c_{Al})}{c_s (t_f - t_s) + L_f + c_e (t_{eq} - t_f)}$

$m_s = -\frac{(40-50)(2000\times4+4000\times1+1000\times4)}{0.5\times(0+4)+80+1\times(40-0)} = 1311.48$

Donc : m_s = 1311.48 g = 1.31 Kg

Exercice 13

Dans un calorimètre, contenant une masse $m_1$de 500 g d'eau à la température t_1 de 40 ˚C, on ajoute un morceau de glace de masse m_2 de 400 g à la température t_2 de 0 ˚C.

- Détermine l'état d'équilibre final du mélange (t_{eq}, masse d'eau et la masse de glace)

Données : c_e= 4.18 $J.g^{-1}.K^{-1}$, L_f = 334.4 $J.g^{-1}$, µ = 80 g

Solution

- Détermination de l'état d'équilibre

Système 1 : l'eau + le calorimètre (m_1 =500 g, µ = 80, t_1 = 40 °C)

Système 2 : la glace (m_2 = 400 g, t_2 = 0 °C)

On a : $t_2 < t_1 \Longrightarrow$ (l'eau + calorimètre) cède une quantité de chaleur que la glace reçoit.

On suppose que t_{eq} = 0 ˚C avec la fusion totale de glace, dans ce cas on aura :

$$\underset{t_2 = 0\ °C}{H_2O\ (s)} \longrightarrow \underset{t_{eq} = 0\ °C}{H_2O\ (l)}$$

$Q_{reçue} = m_2 L_f$

$Q_{cédée} = (m_1 + \mu)\, c_e\, (t_{eq} - t_1)$

Donc :

$Q_{reçue}$= 400×334.4 = 133760 J

$Q_{cédée}$= (500 + 80)×4.18(0 - 40) = -96976 J

Nous remarquons que $|Q_{reçue}| > |Q_{cédée}|$ donc, la quantité de chaleur cédée par l'eau et le calorimètre n'est pas suffisante pour la fusion de toute la glace $\Longrightarrow t_{eq}$= 0 ˚C

- Détermination de la composition du mélange

On a : $Q_{cédée} + Q_{reçue}$= 0 (système adiabatique)

$(m_1 + \mu)\, c_e\, (t_{eq} - t_1) + m' L_f = 0$. Avec : m': masse de glace fondue

D'où : $m' = -\dfrac{(m_1 + \mu)\, c_e\, (t_{eq} - t_1)}{L_f}$

$m' = -\dfrac{(500+80)\times 4.18(0-40)}{334.4} = 290$

$m' = 290$ g

Etat final $\begin{cases} t_{eq} = 0\ °C \\ m_{liquide} = m_1 + m' = 500 + 290 = 790\ g \\ m_{glace} = m_2 - m' = 400 - 290 = 110\ g \end{cases}$

Exercice 14

On mélange dans un calorimètre une masse d'eau m_1 de 500 g à une température t_1 de 30 °C avec une masse de glace m_2 de 400 g à la température égale à t_2 de -5 ˚C.

- Détermine l'état d'équilibre final du mélange (t_{eq}, masse du liquide, masse de glace)

Données : $c_e = 4.18\ J.g^{-1}.K^{-1}$, $c_s = 2.09\ J.g^{-1}.K^{-1}$, $L_f = 334.4$ J/g, $\mu = 100$ g

Solution

-Détermination de l'état d'équilibre

Système 1 : l'eau + le calorimètre (m_1= 500 g, μ = 100, t_1= 30 °C)

Système 2 : la glace (m_2 = 400 g, t_2 = -5 °C)

On a : $t_2 < t_1 \Longrightarrow$ le système (eau + calorimètre) cède une quantité de chaleur à la glace.

On suppose que t_{eq} = 0 ˚C avec la fusion totale de glace

$$H_2O\ (s) \xrightarrow{Q} H_2O\ (s) \xrightarrow{Q'} H_2O\ (l)$$

t_s = -5 °C t_f = 0 °C t_{eq} = 0 °C

On a : $Q_{reçue} = Q + Q' = m_2 c_s (t_f - t_2) + m_2 L_f$

On a : $Q_{cédée} = (m_1 + \mu) c_e (t_{eq} - t_1)$

Donc :

$Q_{reçue}$= 400×2.09(0+5) + 400×334.4 = 137940 J

$Q_{cédée}$= (500 + 100)×4.18(0 - 30) = -75240 J

Nous remarquons que $|Q_{reçue}| > |Q_{cédée}|$ donc, la quantité de chaleur cédée par l'eau et le calorimètre n'est pas suffisante pour la fusion de toute la glace $\Longrightarrow t_{eq} = 0$ °C

- Détermination de la composition du mélange

On a : $Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$ (système adiabatique)

$(m_1 + \mu)c_e\,(t_{eq} - t_1) + m_2 c_s\,(t_f - t_2) + m' L_f = 0$. Avec : m' : masse de glace fondue

D'où : $m' = -\frac{(m_1 + \mu)c_e\ (t_{eq} - t_1) + m_2\, c_s\ (t_f - t_2)}{L_f}$

$m' = -\frac{(500+80)\times 4.18\times(0-40)+400\times 2.09\times(0+5)}{334.4} = 212.5$

Donc : $m' = 212.5$ g

$$\text{Etat final}\begin{cases} t_{eq} = 0\ °C \\ m_{liquide} = m_1 + m' = 500 + 212.5 = 712.5\ g \\ m_{glace} = m_2 - m' = 400 - 212.5 = 187.5\ g \end{cases}$$

Exercice 15

Calculer la chaleur échangée par 360 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ lorsqu' on élève sa température de $T_1 = 273$ K à $T_2 = 298$ K sous la pression atmosphérique.

Données : $c_P = 92.10^{-5}\,T + 1.884.10^{-2}$ (cal. mol^{-1}. K^{-1}), M(glucose) = 180 g/mol

Solution

Calcul de la quantité de chaleur échangée

La transformation est effectuée à pression constante. Donc :

$\partial Q = nc_P dT \Longrightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} nc_P dT = n\int_{T_1}^{T_2} (92.10^{-5}\ T + 1.884.10^{-2})dT$

$Q = n\left[92.\frac{10^{-5}}{2} T^2 + 1.884.10^{-2} T\ \right]_{T_1}^{T_2}$

$Q = n\left[92.\frac{10^{-5}}{2}(T_2^2 - T_1^2) + 1.884.10^{-2}\ (T_2 - T_1)\right]$

On a : $n = \frac{m}{M}$

D'où : $Q = \frac{m}{M}\left[92.\frac{10^{-5}}{2}(T_2^2 - T_1^2) + 1.884.10^{-2}\ (T_2 - T_1)\right]$

$Q = \frac{360}{180}\left[92.\frac{10^{-5}}{2}(298^2 - 273^2) + 1.884.10^{-2}(298 - 273)\right] = 14$

Donc : Q = 14 cal

Exercice 16

1- Un gaz se détend d’un volume de 1 litre à 5 litres sous une pression atmosphérique. Quel est le travail fourni ?

2- Quel est le travail mécanique effectué par une mole d’eau liquide lors de son passage à l’état vapeur, sous la pression atmosphérique et à 100 °C. On supposera que la vapeur d’eau se comporte comme un gaz parfait.

Données : 1 atm = $1.013.10^5$ Pa

Solution

1- Calcul du travail fourni

$$\text{Etat 1} \longrightarrow \text{Etat 2}$$
V_1 V_2

Le gaz se détend, le travail est fourni par le système est de signe négatif

$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$, car la pression est constante

$W = -1{,}013.10^5(5-1).10^{-3} = -405.4$ J

2- Calcul du travail effectué par une mole d’eau liquide

On a : $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$

Une mole d’eau pèse 18 g à l’état liquide.

On a : $\rho = \frac{m}{V}$, donc : $V = \frac{m}{\rho}$. Avec : $\rho_{H_2O} = 1$ g/ml

$V = \frac{18}{1} = 18$

V = 18 ml = 0.018 ℓ

Donc : $V_i = 0.018\ \ell$

- Calcul de V_f

$V_f = \frac{nRT}{P}$.(la vapeur est considérée comme gaz parfait)

$V_f = \frac{1\times0.082\times373}{1} = 30.6$

$V_f = 30.6\ \ell$

D'où : W = -1 (30.6 – 0.018) = -30.582

Donc : W = -30.582 $\ell.\text{atm}$

On a : 1 $\ell.\text{atm}$ = 101.3 J

Donc : W = -3098 J

Exercice 17

On comprime de façon réversible 48 g d'oxygène de 1 à 10 atmosphère à une température de 25 °C. Le gaz se comporte comme un gaz parfait.

1- Calculer le travail fourni à ce système par le milieu extérieur.

2- le système revient à son état initial de manière brutale contre une pression de 1 atm à la même température. Quel est alors le travail fourni par le gaz au milieu extérieur ?

Données : M(O) = 16 g/mol

Solution

1- Calcul du travail fourni par le milieu extérieur

$$\begin{matrix} Q_1 \\ P_1 \end{matrix} \xrightarrow{T = 25\ °C} \begin{matrix} Q_2 \\ P_2 \end{matrix}$$

On a : $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$.

On a : $P_{ext} = P_{gaz}$

Donc : $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$W = -nRT\ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$W = \frac{48}{32} \times 8.314\times298\ln \frac{10}{1} = 8557$

Donc: W = 8557 J

2- Calcul du travail fourni par le gaz lors de son retour

$W = -\int_{V_2}^{V_1} P_{ext} dV = -P_{ext}\,(V_1 - V_2) = -\,P_{ext}\,(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2})$. Avec: P = constant et $V = \frac{nRT}{P}$

$W = -\frac{m}{M} RT\, P_{ext}(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2})$

$W = -\frac{48}{32} x8.314x298x1{,}013.10^5 x(\frac{1}{1} - \frac{1}{10})x\frac{1}{1{,}013.10^5} = -3345$

Donc : W = -3345 J

Le retour à l'état initial se fait de manière irréversible contre une pression finale car c'est une détente rapide de 10 à 1 atm.

Exercice 18

On effectue, de trois façons différentes, une compression qui amène du diazote (N_2) d'un état initial ($P_1 = P_0$ = 1 bar, $V_1 = 3V_0$) à un état final ($P_2 = 3P_0$, $V_2 = V_0$ = 1litre).

La première transformation est isochore puis isobare, la seconde est isobare puis isochore et la troisième est telle que : PV = constante

1-Calculer les travaux échangés dans les trois cas ?

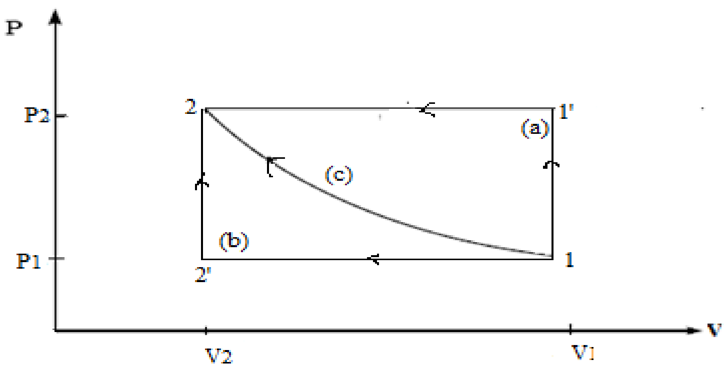
2- Quelle transformation choisira-t-on si l'on veut dépenser le moins d'énergie motrice ?

Données : R = 0.082 l.atm. K^{-1} mol^{-1} = 8.31 J. K^{-1}.mol^{-1}, 1 atm = $1.013.10^5$ Pa

Solution

1- Calcul des travaux échangés dans les trois cas :

- Représentation des différentes transformations sur le diagramme de Clapeyron



-chemin (a) : isochore (1-1') puis isobare (1'-2)

$W_{chemin(a)} = W_{1-1'} + W_{1'-2} = W_{isochore} + W_{isobare}$.

On a: $W_{isochore} = 0$ car $dV = 0$

D'où: $W_{chemin(a)} = -P_2\,(V_2 - V_1) = -3P_0\,(V_0 - 3V_0) = 6P_0V_0$

$W_{chemin(a)} = 6x1.013.10^5x10^{-3} = 607.8$

Donc : $W_{chemin(a)} = 607.8$ J

-chemin (b) : isobare (1-2') puis isochore (2'-2)

$W_{chemin(b)} = W_{1-2'} + W_{2'-2} = W_{isobare} + W_{isochore}$.

On a: $W_{isochore} = 0$

D'où : $W_{chemin(b)} = -P_1\,(V_2 - V_1) = -P_0\,(V_0 - 3V_0) = 2P_0V_0$

$W_{chemin(b)} = 2x1.013.10^5x\ 10^{-3} = 202.6$

Donc : $W_{chemin(b)} = 202.6$ J

-chemin (c) : PV = constante $\Longrightarrow$ la transformation (1-2) est isotherme, donc : PV = nRT = cst

$\partial W_{chemin(c)} = \partial W_{isotherme} = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV \Longrightarrow W_{chemin\ (c)} = -nRT\ \ln\frac{V_2}{V_1}$. Avec : $nRT = P_1V_1 = P_2V_2$

D'où : $W_{chemin(c)} = -P_2V_2\ \ln\frac{V_2}{V_1} = -3P_0V_0\ \ln\frac{V_0}{3V_0}$

$W_{chemin(c)} = -3x1.013.10^5x10^{-3}\ln\frac{1}{3} = 333.8$

Donc : $W_{chemin(c)} = 333.8$ J

2- On a : $W_{(b)} < W_{(c)} < W_{(a)} \Longrightarrow$ la transformation choisie pour dépenser moins d'énergie est le chemin(b).

I- Enoncés du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique exprime que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite. C'est donc le principe de la conservation de l'énergie.

Le premier principe de la thermodynamique stipule que la variation d'énergie interne **(**ΔU) d'un système est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (Q) et transfert mécanique (W). Elle est donnée par la relation suivante :

$\Delta U = Q + W$

L'énergie interne (U) :

- Est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Est une fonction d'état (qui ne dépend que des états thermodynamiques initial et final).
- Est une grandeur extensive.

-Au cours d'un cycle de transformations, la variation de l'énergie interne est nulle : $\Delta U_{cycle} = 0$

II- Applications du premier principe de la thermodynamique

II-1- Première loi de Joule

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Pour n moles de gaz parfait qui subit une transformation entre T_1 et T_2 on a :

$dU = nc_V dT = C_V\, dT$. Avec :

c_V : capacité calorifique molaire à volume constant.

C_V : capacité calorifique à volume constant

Si c_V est constante dans l'intervalle de température $[T_1 – T_2]$, on écrit alors :

$\Delta U = nc_V \Delta T = C_V \Delta T$

II-2- Deuxième loi de Joule

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Pour n moles de gaz parfait qui subit une transformation entre T_1 et T_2 on a :

$dH = nc_P dT = C_P\, dT$. Avec :

c_P : capacité calorifique molaire à pression constante.

C_P : capacité calorifique à pression constante.

Si c_P est constante dans l'intervalle de température [T_1 –T_2], on écrit alors :

$\Delta H = nc_P\Delta T = C_P\Delta T$.

L'enthalpie H :

- Est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Est une fonction d'état.
- Est une grandeur extensive.

-Au cours d'un cycle de transformations, la variation d'enthalpie est nulle $\Delta H_{cycle} = 0$

II-3- Relation de Mayer d'un gaz parfait

On a : H = U + PV, pour n moles d'un gaz parfait : H = U + nRT donc : $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$

D'où : $nc_P\Delta T = nc_V\Delta T + nR\Delta T$, donc :

$c_P - c_V = R$ (relation de Mayer)………..(1)

on a : $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$ (coefficient adiabatique qui dépend de la nature de gaz)…….(2)

des deux relations (1) et (2), on aura : $c_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$ et $c_V = \frac{R}{\gamma-1}$

$\gamma = \frac{5}{3}$ pour les gaz monoatomiques tel que : He, Ne , Ar,…etc.

$\gamma = \frac{7}{5}$ pour les gaz diatomiques tel que : H_2, O_2, N_2,…….etc.

III- Transformations physiques d'un gaz parfait

III-1- Transformation isochore

Soit un système qui évolue entre un état initial et un état final à volume constant ($\Delta V = 0$),

on a :

-Le travail échangé par le système avec le milieu extérieur est donné par la relation :

$\delta W = -P_{ext}\, dV = 0$.

-La variation d'énergie interne est donnée comme suit : $\Delta U = W + Q = nc_V\Delta T$.

-La chaleur échangée : on a $\Delta U = Q + W \Longrightarrow \Delta U = Q$ (W = 0) avec : $\Delta U = nc_V\Delta T$ (1^{ere} loi de Joule), d'où : $Q = nc_V\Delta T$. On l'appelle chaleur de réaction à volume constant et on écrit :

$Q_V = nc_V\Delta T$.

-La variation d'enthalpie du système est donnée comme suit : $\Delta H = nc_P\Delta T$ ($2^{ème}$ loi de Joule).

III-2- Transformation isobare

-La variation d'énergie interne est donnée comme suit : $\Delta U = W + Q = nc_V\Delta T$.

-La variation d'enthalpie du système est donnée comme suit : $\Delta H = nc_P\Delta T$

-La chaleur échangée : $Q = nc_P\Delta T$. On appelle chaleur de réaction à pression constant et on a écrit : $Q_P = nc_P\Delta T$

-Le travail échangé par le système avec le milieu extérieur est donné par la relation :

$\delta W = -PdV \Longrightarrow W = -P\Delta V$.

III-3- Transformation isotherme

-La variation d'énergie interne : $\Delta U = nc_V\Delta T = 0$.

-La variation d'enthalpie : $\Delta H = nc_P\Delta T = 0$.

-Le travail échangé par le système avec le milieu extérieur est donné par :

-Si la transformation est réversible : $W_{rev} = -nRT.\ln(\frac{V_2}{V_1}) = nRT.\ln(\frac{P_2}{P_1})$

-Si la transformation est irréversible : $W_{irrev} = -P_{ext}\,(V_2 - V_1) = P_2\,(V_2 - V_1)$

-La chaleur échangée, on a : $\Delta U = Q + W = 0 \Longrightarrow Q = -W$, donc :

-Pour une transformation réversible : $Q = -W_{rev} = nRT.\ln(\frac{V_2}{V_1}) = -nRT.\ln(\frac{p_2}{p_1})$

-Pour une transformation irréversible : $Q = -W_{irrev} = P_{ext}\,(V_2 - V_1) = P_2\,(V_2 - V_1)$

III-4- Transformation adiabatique

-La chaleur échangée : $Q = 0$

-La variation d'énergie interne : $\Delta U = nc_V\Delta T$

-La variation d'enthalpie : $\Delta H = nc_P\Delta T$

-Le travail échangé : $W = \Delta U = nc_V\Delta T$ ou $W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$

Relations de Laplace

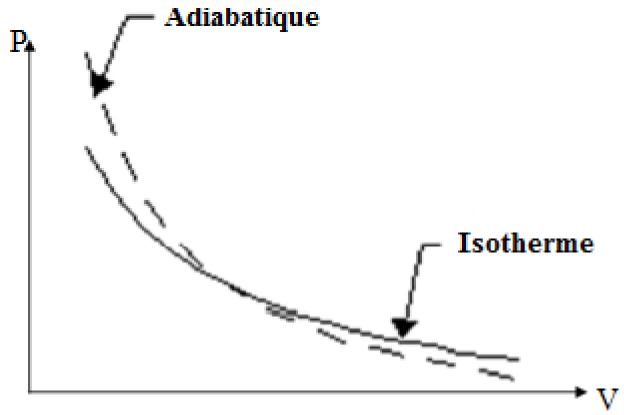
$T.V^{\gamma-1}$ = constante $\Longrightarrow$ $T_iV_i^{\gamma-1} = T_fV_f^{\gamma-1}$

$T.P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ = constante $\Longrightarrow$ $T_iP_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_fP_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$P.V^{\gamma}$ = constante $\Longrightarrow$ $P_iV_i^{\gamma} = P_fV_f^{\gamma}$

Elles sont valables dans le cas d'une transformation adiabatique réversible.

IV- Positions relatives des courbes adiabatique et isotherme dans le diagramme de Clapeyron (PV)



Nous remarquons que la pente de l'adiabatique est plus importante que l'isotherme.

Exercices et solutions

Exercice 1

Soient n moles d'un gaz parfait évoluant d'un état initial (P_0, V_0, T_0) jusqu' à un état final (P_1, V_1, T_1).

- Montrer que la variation d'énergie interne de ce gaz au cours de cette transformation peut se mettre sous la forme : $\Delta U = \frac{(P_1 V_1 - P_0 V_0)}{\gamma - 1}$

Solution

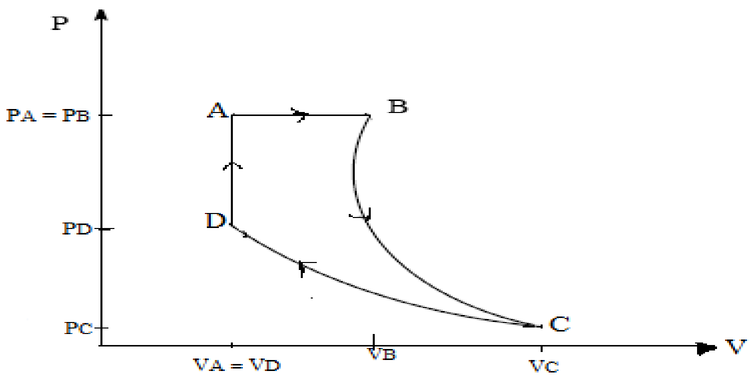
- Démonstration

Au cours de la transformation amenant le gaz de(P_0, V_0, T_0) à (P_1, V_1, T_1) la variation d'énergie interne est : $\Delta U = nc_V \Delta T = n\, c_V(T_1 - T_0)$. Avec $T_0 := \frac{p_0 v_0}{nR}$, $T_1 = \frac{p_1 v_1}{nR}$ et $c_V = \frac{R}{\gamma - 1}$.

D'où : $\Delta U = n\frac{R}{\gamma-1}\left(\frac{p_1 v_1}{nR} - \frac{p_0 v_0}{nR}\right) = \frac{(p_1 v_1 - p_0 v_0)}{\gamma - 1}$

Exercice 2

Soit un cycle de transformations réversibles : ABCD (Figure ci-dessous) d'un gaz parfait diatomique.



1- Calculer les paramètres manquants (P, V, T) de chaque état sachant que la transformation A-B est isobare, B-C est adiabatique, C-D est isotherme et la transformation D-A est isochore.

2- Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés au cours de chaque transformation

3- Déterminer la quantité de chaleur et le travail échangés au cours du cycle.

Données : R = 8.31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ = 0.082 ℓ.atm. $K^{-1}.mol^{-1}$, γ =1.4, $V_B = 2\ \ell$, P_D= 1 atm,

P_A = 2 atm, V_A = 1 ℓ et T_A = 600 K.

Solution

1- Calcul des paramètres (P, V, T) de chaque état.

Calculons d'abord le nombre de mole à partir de l'état A

P_A = 2 atm, V_A = 1 ℓ et T_A = 600 K.

On a : $n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$

$n = \frac{2\times1}{0.082\times600} = 0.041$

Donc : n = 0.041 mol

- Calcul de coordonnés de l'état B

Etat A $\xrightarrow{\text{transf. isobare}}$ Etat B

On a $P_B = P_A$ = 2 atm, V_B = 2 ℓ

- Calcul de T_B

$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{2\times2}{0.041\times0.082} = 1189.77$

Donc : T_B= 1189.77 K

- Calcul des paramètres de l'état C

- Calcul de T_C

Etat C $\xrightarrow{\text{transf. isotherme réversible}}$ Etat D

$T_C = T_D = \frac{P_D V_D}{nR}$. Avec : $V_D = V_A$ = 1 L (Etat D $\xrightarrow{\text{transf. isochore}}$ Etat A)

$T_C = T_D = \frac{1\times1}{0.041\times0.082} = 297.44$

Donc : T_C = 297.44 K

- Calcul de V_C

La transformation B→C est adiabatique réversible, donc d'après les relations de Laplace : $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Longrightarrow V_C = V_B \left(\frac{T_B}{T_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

$V_C = 2(\frac{1189.77}{297.44})^{2.5} = 64$

Donc : $V_C = 64\ \ell$

- Calcul de P_C

$P_C = \frac{nRT_C}{V_C}$

$P_C = \frac{0.041\times0.082\times297.44}{64} = 0.016$

Donc : $P_C = 0.016$ atm

- Calcul des paramètres de l'état D

Etat D $\xrightarrow{\text{transf. isochore}}$ Etat A)

$P_D = 1$ atm, $V_D = V_A = 1\ \ell$, $T_D = T_C = 297.44$ K

2- Calcul du travail et de la quantité de chaleur échangés pour chaque transformation

Transformation A-B (transformation isobare)

- Calcul de W_{AB}

On a : $W_{AB} = -P(V_B - V_A) = -P_A(V_B - V_A)$

$W_{AB} = -2\text{x}1.0135.10^5\ (2 - 1).10^{-3} = -202.7$

Donc: $W_{AB} = -202.7$ J

- Calcul de Q_{AB}

On a : $Q_{AB} = nc_P\ (T_B - T_A) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_B - T_A)$. Avec : $c_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

$Q_{AB} = \frac{0.041\times8.31\times1.4}{(1.4-1)}(1189.77 - 600) = 703.29$

Donc : $Q_{AB} = 703.29$ J

Transformation B-C : Etat B $\xrightarrow{\text{transf. adiabatique réversible}}$ Etat C

- Calcul de Q_{BC}

La transformation B-C est adiabatique donc : $Q_{BC} = 0$

- Calcul de W_{BC}

On a : $\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = W_{BC}$

D'où : $W_{BC} = \Delta U_{BC} = nc_V(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_C - T_B)$. Avec : $c_V = \frac{R}{\gamma-1}$

$W_{BC} = \frac{0.041\times8.31}{(1.4-1)}(297.44 - 1189.77) = -760.06$

Donc : $W_{BC} = -760.06$ J

Transformation C-D : Etat C $\xrightarrow{\text{transf. isotherme réversible}}$ Etat D

- Calcul de W_{CD}

On a : $W_{CD} = -n\,RT_C \ln\frac{V_D}{V_C}$

$W_{CD} = -0.041\text{x}8.31\text{x}297.44 \ln\frac{1}{64} = 421.46$

Donc : $W_{CD} = 421.46$ J

- Calcul de Q_{CD}

On a : $\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD} = 0$

D'où: $Q_{CD} = -W_{CD} = -421.46$

Donc: $Q_{CD} = -421.46$ J

Transformation D-A : Etat D $\xrightarrow{\text{transf. isochore}}$ Etat A

- Calcul de Q_{DA}

On a : $W_{DA} = 0$

D'où : $Q_{DA} = \Delta U_{DA} = nc_V(T_A - T_D) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_D)$

$Q_{DA} = \frac{0.041\times8.31}{(1.4-1)}(600 - 297.44) = 257.71$

Donc : $Q_{DA} = 257.71$ J

3- Calcul de la quantité chaleur et du travail échangés au cours du cycle

$w_{cycle} = w_{AB} + w_{BC} + w_{CD} + w_{DA}$

$w_{cycle} = -202.7 - 760.06 + 421.46 + 0 = -541.3$

Donc: w_{cycle} = -541.3 J

$Q_{cycle} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$

Q_{cycle}= 703.29 + 0 – 421.46 + 257.71 = 539.54

Donc: Q_{cycle}= 539.54 J

Exercice 3

Un cycle composé d'une mole de gaz parfait fonctionne en parcourant le cycle de transformations réversibles ABC :

-une compression isotherme de l'état A (T_A= 300 K) à l'état B.

-un chauffage isochore de l'état B à l'état C (P_C, V_B , T_C)

-une détente adiabatique de l'état C à l'état A

1- Tracer qualitativement le cycle de transformations dans le diagramme (P, V).

2- Trouver les variables P_B, P_C et T_C en fonction de P_A, a, T_A et ɣ.

3- Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés par le cycle dans la transformation réversible A-B.

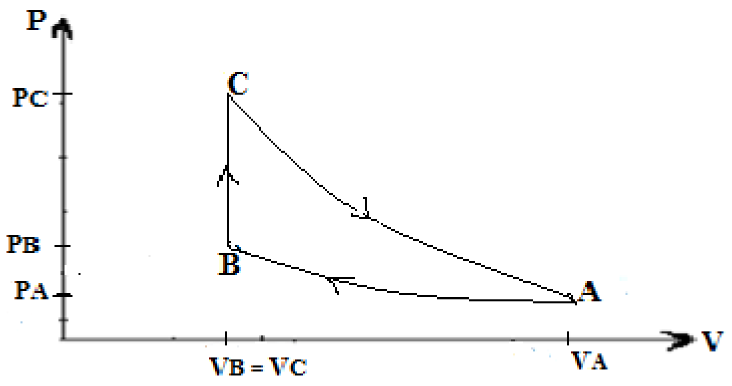
4- Calculer la quantité de chaleur reçue par le cycle au cours de la transformation B-C.

5- En déduire, en vertu du premier principe, la valeur du travail échangé au cours de la transformation C-A.

Données : a = $\frac{V_A}{V_B}$ = 2, c_V = 5 cal. K^{-1}. mol^{-1} et R = 8.31 J.K^{-1}. mol^{-1} = 2 cal. K^{-1}. mol^{-1}.

Solution

1- Représentation qualitativement du cycle sur le diagramme de Clapeyron



2- L'expression de P_B, P_C et T_C en fonction de P_A, a, T_A et γ

A-B est une transformation isotherme, c'est-à-dire :$P_AV_A = P_BV_B$ donc, $P_B = \frac{V_A}{V_B} P_A$

$P_B = a.\, P_A$

C-A est une transformation adiabatique, c'est-à--dire : $P_AV_A^\gamma = P_CV_C^\gamma$

Donc : $P_C = P_A(\frac{V_A}{V_C})^\gamma = P_A(\frac{V_A}{V_B})^\gamma$ sachant que : $V_C = V_B$ et $\frac{V_A}{V_B} = a$. On trouve : $P_C = a^\gamma .\, P_A$

B-C est une transformation isochore, c'est-à-dire : $V_C = V_B$ donc :

$\frac{nRT_B}{P_B} = \frac{nRT_C}{P_C} \Longrightarrow T_C = \frac{P_C}{P_B}\ T_B = \frac{P_C}{P_B} T_A$(la transformation A-B est isotherme : ($T_B = T_A$) et sachant que : $P_B = a.\, P_A$ et $P_C = a^\gamma .\, P_A$ donc :

$T_C = \frac{P_A .\, a^\gamma}{P_A .\, a} T_A = T_A a^{\gamma-1}$

3- Calcul du travail reçu au cours de la transformation A-B ainsi que la chaleur échangée

On a : $W_{AB} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$ (travail d'une transformation isotherme)

$W_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_B} = RT_A \ln(a)$

$W_{AB} = 8.31 .300 \ln 2 = 1728$

Donc : $W_{AB} = 1728$ J

On a: $\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0$ (transformation A-B est isotherme)

Donc: $Q_{AB} = - W_{AB}$

D'où : $Q_{AB} = -1728$ J

4- Calcul de la chaleur reçue au cours de la transformation B-C

On a : $W_{BC} = 0$ (transformation isochore)

Donc : $Q_{BC} = \Delta U_{BC} = nc_V (T_C - T_A) = nc_V(T_A.a^{\gamma-1} - T_A) = nc_V T_A(a^{\gamma-1} - 1)$

$\begin{cases} c_P - c_V = R \\ \frac{c_P}{c_V} = \gamma \end{cases}$ donc : $\gamma = \frac{c_V+R}{c_V} = \frac{5+2}{5} = 1.4$

Donc :

$Q_{BC} = 1x5x300(2^{0.4} – 1) = 479.26$ cal $= 479.26x4.18 = 2003.31$

Donc : $Q_{BC} = 2003.31$ J

5- Calcul du travail au cours de la transformation C-A en utilisant le premier principe de la thermodynamique

On a :

$\Delta U_{cycle} = 0 \Longrightarrow \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$

$(Q_{AB} + W_{AB}) + (Q_{BC} + W_{BC}) + (Q_{CA} + W_{CA}) = 0$

On a : $Q_{AB} + W_{AB} = 0$ (transformation isotherme)

$W_{BC} = 0$ (transformation isochore)

$Q_{CA} = 0$ (transformation adiabatique)

On aura donc :

$Q_{BC} + W_{CA} = 0$. Donc $W_{CA} = - Q_{BC} = -2003.31$

Donc : $W_{CA} = -2003.31$ J

Exercice 4

Une masse m de 1 Kg d'oxygène occupe un volume V_A à la température T_A égale à 320 K, sous une pression $P_A = 8.10^4$ Pa. L'oxygène se comporte comme un gaz parfait

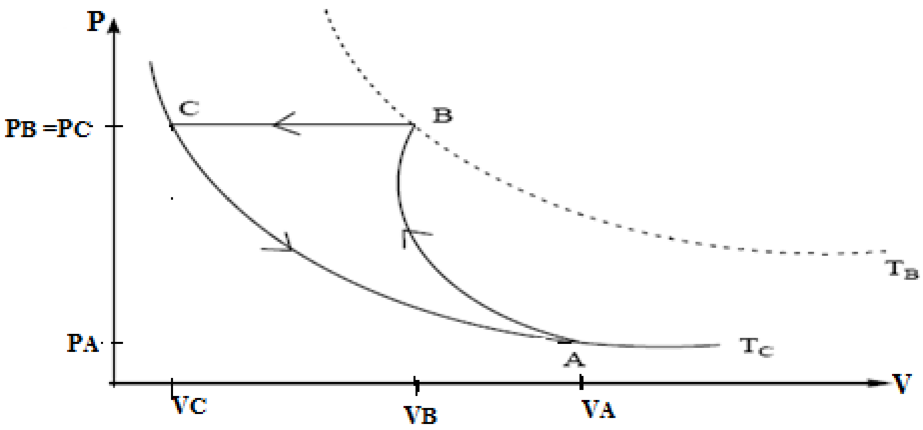
1- Calculer V_A .

2- Le gaz décrit le cycle ABCA (ci-dessous). Déduire la nature des transformations réversibles A-B, B-C et C-A. Justifier.

3- Calculer V_B, V_C et T_B.

4- Quelle est la représentation en coordonnées (T, V) de ces différentes transformations ?

5- Calculer W_{cycle} et Q_{cycle} .



Données : $P_B = 80.10^4$ Pa, R= 8.31 J $mol^{-1}K^{-1}$, $\gamma = 1.4$, M(O) = 16 g/mol

Solution

1- Calcul de V_A

On a : $P_AV_A = nRT_A \Longrightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A}$. Avec : $n = \frac{m}{M}$

$n = \frac{1000}{32} = 31.25$

Donc : n = 31.25 mol

D'où : $V_A = \frac{31.25\times8.31\times320}{8.10^4} = 1.038$

Donc : $V_A = 1.038\ m^3$

2- La nature des transformations A-B, B-C et C-A

-Transformation A-B : est une compression adiabatique réversible

-Transformation B-C : est une refroidissement isobare réversible car $P_B = P_C$

-Transformation C-A est une détente isotherme car A et C sont sur le même hyperbole d'un isotherme.

3- Calcul de V_B, V_C et T_B

- Calcul de V_B

Etat A $\xrightarrow{\text{transf. adiabatique réversible}}$ Etat B, on a : $P_A V_A^{\gamma} = P_B V_B^{\gamma} \Longrightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B^{\gamma}}{V_A^{\gamma}}$

D'où : $V_B = V_A (\frac{P_A}{P_B})^{\frac{1}{\gamma}}$

$V_B = 1.038(\frac{8.10^4}{80.10^4})^{\frac{1}{1.4}} = 0.211$

Donc : $V_B = 0.211\ m^3$

- Calcul de V_C

Etat B $\xrightarrow{\text{transf. isobare réversible}}$ Etat C, on a : $P_B = P_C = \frac{nRT_C}{V_C}$

D'où: $V_C = \frac{nRT_C}{P_B}$

$V_C = \frac{31.25 \times 8.31 \times 320}{80.10^4} = 0.1038$

Donc : $V_C = 0.1038\ m^3$

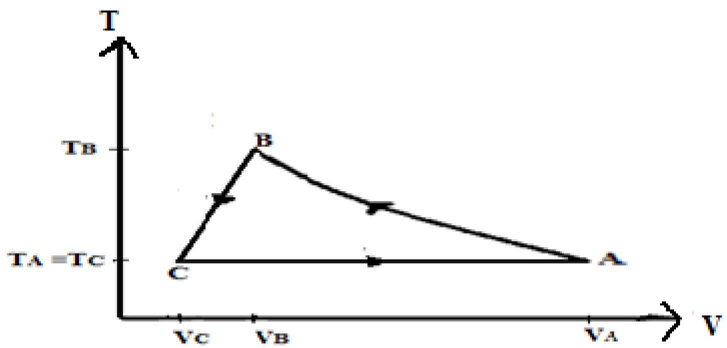
- Calcul de T_B

On a : $P_B = P_C \Longrightarrow \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{nRT_C}{V_C} \Longrightarrow T_B = \frac{V_B T_C}{V_C} = \frac{V_B T_A}{V_C}$, car $T_A = T_C$

$T_B = \frac{0.211 \times 320}{0.1038} = 650.50$

Donc : $T_B = 650.50\ K$

4- Représentation en coordonnées (T, V) des différentes transformations réversibles



5- Calcul du travail et de la chaleur échangée au cours du cycle

$w_{cycle} = w_{AB} + w_{BC} + w_{CA}$

- Calcul du w_{AB}

La transformation A-B est adiabatique donc : $w_{AB} = nc_V\Delta T = nc_V(T_B - T_A)$. Avec :

$$\begin{cases} c_P - c_V = R \\ \frac{c_P}{c_V} = \gamma \end{cases} \text{donc :} \begin{cases} c_V = \frac{R}{\gamma - 1} \\ c_P = \gamma c_V \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} c_V = \frac{8.31}{1.4-1} = \frac{8.31}{0.4} = 20.78 \text{ J/mol K} \\ c_P = 1.4\text{x}20.77 = 29.09 \text{ J/mol K} \end{cases}$$

w_{AB}= 31.25 x 20.78 (650.50 - 320) = 214618 J = 214.62

Donc : w_{AB}= 214.62 KJ.

- Calcul du w_{BC}

La transformation B-C est isobare donc : $w_{BC} = -P_B(V_C - V_B)$

$w_{BC} = -80.10^4$ (0.1038 - 0.211) = 85760 J = 85.76

Donc : w_{BC} = 85.76 KJ.

- Calcul du w_{CA}

La transformation C-A est isotherme donc : $w_{CA} = -nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C}$

$w_{CA} = -31.25\text{x}8.31\text{x}320 \ln\frac{1.038}{0.1038} = -191345$

Donc: w_{CA} = -191345 J = -191.35 KJ.

On aura donc :

w_{cycle} = 214.62 + 85.76 – 191.35 = 109.03

Donc : w_{cycle} = 109.03 KJ.

- Calcul de la quantité de chaleur échangée au cours du cycle

$Q_{cycle} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$

La transformation A-B est adiabatique donc : $Q_{AB} = 0$

La transformation B-C est isobare donc : $Q_{BC} = nc_P\Delta T = nc_P(T_C - T_B)$

Q_{BC} = 31.25 x 29.09(320 - 650.50) = -300445

Donc : Q_{BC} = -300445 J = 300.46KJ.

La transformation C-A est isotherme donc : $Q_{CA} = - W_{CA}$ car $\Delta U_{CA} = 0$

Donc : Q_{CA} = 191.35 KJ.

D'où : Q_{cycle} = 0 - 300.46 + 191.35 = -109.11

Donc : Q_{cycle} = -109.11 KJ.

Exercice 5

I)- Une masse d'un gaz parfait suit les évolutions suivantes :

Etat **1** (P_1 = 2 atm) $\xrightarrow[W = 0\ KJ]{Q = 24\ KJ}$ Etat **2** (P_2 = 1 atm, V_2 = 0.2 m^3) $\xrightarrow[W = ?]{Q = ?}$ Etat **3** (P_3 = 2 atm, V_3 = 0. 1m^3)

Etat **3** $\xrightarrow[Q = 0\ KJ]{W = -24\ KJ}$ Etat **4** (P_4 = 1 atm)

Etat **4** (P_4 = 1 atm) $\xrightarrow{Q = 2\ KJ}$ Etat **5** (P_5 = 1 atm)

A quelle transformation correspond chacune de ces évolutions.

II)- Un gaz parfait occupe un volume de 17.4 dm^3 à 300 K sous une pression de 1.05 10^5 Pa. On chauffe ce gaz en maintenant le volume constant, jusqu'à ce que la pression soit de

1.8.10^5 Pa.

1- Calculer la température finale du gaz.

2- En déduire la relation de Mayer et la valeur de la chaleur spécifique à volume constant c_V de ce gaz.

3- Calculer ΔU et ΔH échangées au cours de cette transformation.

4- Calculer la quantité de chaleur fournie au gaz pour l'amener à l'état final.

Données : c_P = 29.30 J. mol^{-1}. K^{-1}, R= 8.31 J. mol^{-1}. K^{-1}

Solution

I - la nature des transformations

Etat 1 $\longrightarrow$ Etat 2, on a : W_{1-2}= 0 (ΔV = 0), donc la transformation est isochore.

Etat 2 $\longrightarrow$ Etat 3, on a : $P_2V_2 = P_3V_3$. Donc la transformation 2-3 est isotherme.

Etat 3 $\longrightarrow$ Etat 4, on a : Q = 0. Donc la transformation est adiabatique.

Etat 4 $\longrightarrow$ Etat 5, on a : $P_5 = P_4$. Donc la transformation 4-5 est isobare

II-1- Calcul de la température finale du gaz

La transformation 1-2 est isochore. Donc : $V_2 = V_2 \Longrightarrow \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{nRnT_1}{P_1} \Longrightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1$

$T_2 = \frac{1.8.10^5 \times 300}{1.05.10^5} = 514.28$

Donc : T_2 = 514.28 K.

2- La relation de Mayer et la valeur de la chaleur spécifique à volume constant

On a : dH = dU + d(PV) avec $dU = nc_V\, dT$ et $dH = nc_P dT$. Donc :

$nc_P dT = nc_V dT + d(PV)$ Sachant que : $PV = nRT \Longrightarrow nc_P dT = nc_V dT + d(nRT)$

Donc : $c_P = c_V + R$ (Relation de Mayer)

D'où: $c_V = c_P - R$

$c_V = 29.30 - 8.31 = 20.99$

Donc : $c_V = 20.99$ J.mol^{-1} K^{-1}.

3- Calcul de ΔU et ΔH pour cette transformation

On a :

$\Delta U = nc_V \Delta T$

$\Delta H = nc_P \Delta T$

Calcul du nombre de mole

On a : $P_1V_1 = nRT_1 \Longrightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT_1}$

$n = \frac{1.05.10^5 \times 17.40.10^{-3}}{8.31 \times 300} = 0.733$

Donc : n = 0.733 mol.

D'où :

$\Delta U = 0.733x20.99\ (514.28 - 300) = 3296.84$

Donc : $\Delta U = 3296.84$ J.

$\Delta H = 0.733x29.30\ (514.28 - 300) = 4602.07$

Donc : $\Delta H = 4602.07$ J.

4- Calcul de la quantité de chaleur fournie pour cette transformation

On a : $\Delta U = Q + W$. Avec $W = 0$

D'où : $Q = \Delta U = 3296.84$ J.

Exercice 6

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2.10^5$ Pa et $V_0 = 14\ \ell$.

On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

-une dilatation isobare qui double son volume ;
-une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;
-un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.
1- Représenter qualitativement le cycle sur un diagramme de Clapeyron (P, V).
2- A quelle température s'effectue la compression isotherme ?

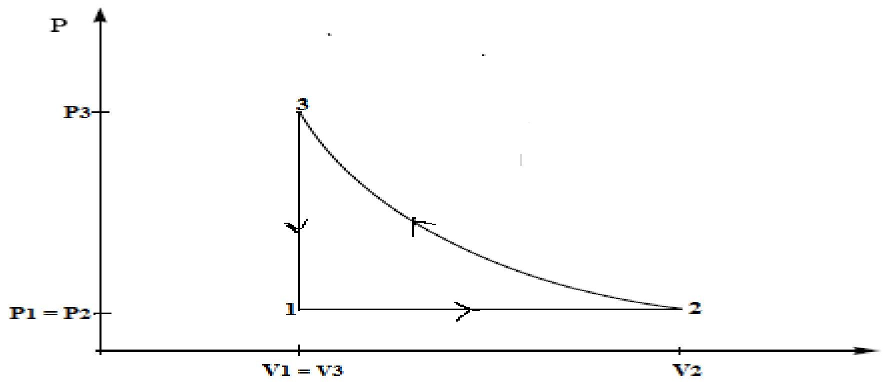
3- Déterminer pour chaque transformation le travail et la chaleur échangés par le système en fonction de P_0, V_0 et γ (sans calcul).

4- Exprimer la variation d'énergie interne et d'enthalpie du gaz pour chaque transformation ainsi que pour tout le cycle. Conclure.

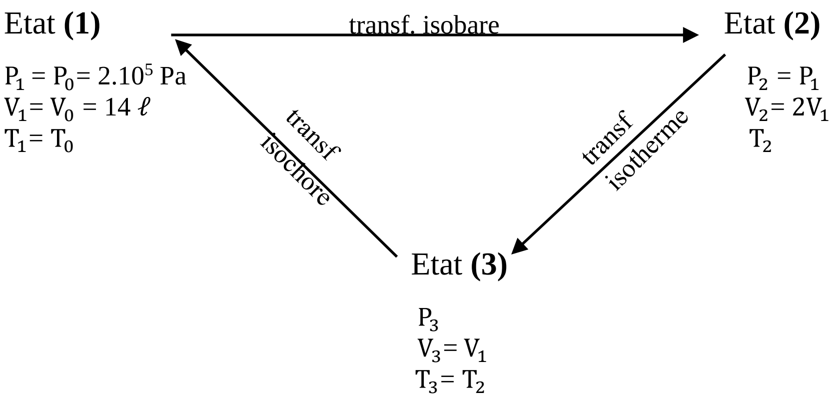
Données : $R = 8.31\ J.\ mol^{-1}.\ K^{-1} = 0.082\ \ell.\ atm.\ K^{-1}.\ mol^{-1}$

Solution

1- Représentation qualitative du cycle sur un diagramme de Clapeyron



2- Calcul de la température de la compression isotherme



On a : $P_2V_2 = nRT_2 \Longrightarrow T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{2P_0V_0}{nR}$

$T_2 = \frac{2\times 2.10^5 \times 1410^{-3}}{1\times 8.31} = 673.88$

Donc : $T_2 = 673.88$ K

3- L'expression du travail et de la chaleur de chaque transformation en fonction de P_0, V_0 et γ

Expression du travail :

-Transformation 1-2 est isobare, donc :

$W_{1-2} = -P_1(V_2 - V_1) = -P_0(2V_0 - V_0) = -P_0V_0$

-Transformation 2-3 est isotherme, donc :

$W_{2-3} = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = -2P_0V_0 \ln \frac{V_0}{2V_0}$. Avec $nRT_2 = P_2V_2 = 2P_0V_0$

$W_{2-3} = 2P_0V_0 \ln 2$

-Transformation 3-1 est isochore, donc :

$W_{3-1} = 0$

Expression de la chaleur :

-Transformation 1-2 est isobare, donc :

$Q_{1-2} = nc_P\Delta T = nc_P(T_2 - T_1) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(\frac{2P_0V_0}{nR} - \frac{P_0V_0}{nR})$

$Q_{1-2} = \frac{\gamma}{\gamma-1}(P_0V_0)$

-Transformation 2-3 est isotherme, donc :

$Q_{2-3} = - W_{2-3}$ (transformation 2-3 est isotherme) donc :

$Q_{2-3} = -2P_0V_0\ln 2$

-Transformation 3-1 est isochore, donc :

$Q_{3-1} = nc_V\Delta T = nc_V(T_1 - T_3) = \frac{nR}{\gamma-1}(\frac{P_0V_0}{nR} - \frac{2\,P_0V_0}{nR}) = -\frac{P_0V_0}{\gamma-1}$

4- Variation d'énergie interne et d'enthalpie de chaque transformation et celle du cycle

- Calcul de la variation d'énergie interne :

On a :

$* \ \Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2} = -P_0V_0 + \frac{\gamma}{\gamma-1}(P_0V_0) = P_0V_0\,(\frac{\gamma}{\gamma-1} - 1) = \frac{P_0V_0}{\gamma-1}$

$* \ \Delta U_{2-3} = W_{2-3} + Q_{2-3} = 2P_0V_0\ln 2 - 2P_0V_0\ln 2 = 0$

$* \ \Delta U_{3-1} = W_{3-1} + Q_{3-1} = 0 - \frac{P_0V_0}{\gamma-1} = \frac{-P_0V_0}{\gamma-1}$

$* \ \Delta U_{cycle} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-1} = \frac{P_0V_0}{\gamma-1} - \frac{P_0V_0}{\gamma-1} = 0$

- Calcul de la variation d'enthalpie :

On a :

$* \ \Delta H_{1-2} = nc_P\Delta T = nc_P(T_2 - T_1) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(\frac{2P_0V_0}{nR} - \frac{P_0V_0}{nR}) = \frac{\gamma}{\gamma-1}(P_0V_0)$

$* \ \Delta H_{2-3} = nc_P\Delta T = nc_P(T_3 - T_2) = 0$

$* \ \Delta H_{3-1} = nc_p\Delta T = nc_p\,(T_1 - T_3) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(\frac{P_0V_0}{nR} - \frac{2P_0V_0}{nR}) = \frac{-\gamma P_0V_0}{\gamma-1}$

$* \ \Delta H_{cycle} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-1} = \frac{\gamma}{\gamma-1}(P_0V_0) - \frac{\gamma}{\gamma-1}(P_0V_0) = 0$

Conclusion :

$\begin{cases} \Delta U_{cycle} = 0 \\ \Delta H_{cycle} = 0 \end{cases} \Longrightarrow$ Le premier principe de la thermodynamique est vérifié.

Exercice 7

Un récipient de volume de 10 litres contient de l'air (un gaz parfait) sous la pression de 1.053 atm à la température de 20 ˚C. On fait subir à ce gaz un cycle de transformations réversibles ABCA décrit par : :

- Une compression isotherme de l'état A jusqu'à l'état B caractérisé par P_B = 10.53 atm.

- Une détente adiabatique de l'état B à l'état C.

- Le gaz est enfin ramené à son état initial à pression constante.

1- Calculer les paramètres (P, V et T) des états B et C.

2- Représenter les transformations sur le diagramme de Clapeyron.

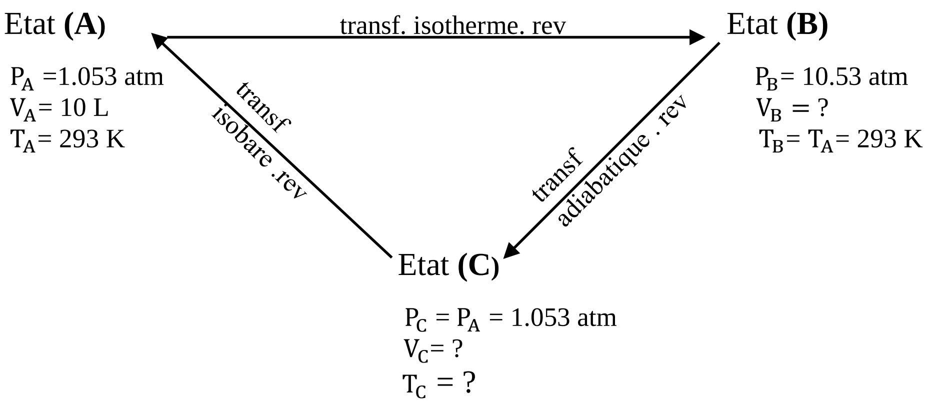
3- Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés au cours de chaque transformation.

4- Déterminer la variation d'énergie interne et l'enthalpie du cycle.

Données : 1 atm = 1.013 10^5 Pa, R = 8.31 J. K^{-1}. mol^{-1}, $\gamma = \frac{7}{5}$

Solution

Le gaz parfait (air) subit le cycle de transformations réversibles ABCA



1- Calcul des paramètres P, V et T des états B et C

Tout d'abord on calcule le nombre de moles à partir de l'état A

On a : $P_A V_A = nRT_A \Longrightarrow n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$

$n = \frac{1.053 \times 10}{0.082 \times 293} = 0.44$

Donc : n = 0.44 mol.

Calcul du V_B

On a :

$P_B V_B = nRT_B \Longrightarrow V_B = \frac{nRT_B}{P_B}$

$V_B = \frac{0.44 \times 0.082 \times 293}{10.53} = 1$

Donc : $V_B = 1\ell$

Donc l'état B est caractérisé par : P_B= 10.53 atm, V_B= 1 ℓ et T_B= 293 K

Calcul du V_C

La transformation B-C est adiabatique réversible, donc :

$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Longrightarrow \frac{P_B}{P_C} = \frac{V_C^\gamma}{V_B^\gamma} \Longrightarrow V_C = V_B \left(\frac{P_B}{P_C}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$

$V_C = 1\left(\frac{10.53}{1.053}\right)^{\frac{1}{1.4}} = 5.18$

Donc : $V_C = 5.18\ \ell$

Calcul de T_C

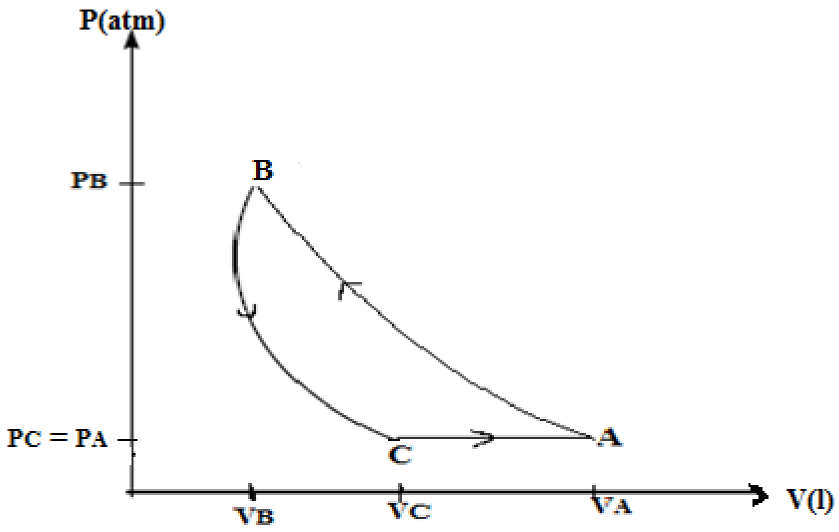
On a : $P_C V_C = nRT_C \Longrightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR}$

$T_C = \frac{1.053 \times 5.18}{0.44 \times 0.082} = 151.18$

Donc : T_C = 151.18 K

Donc l'état C est caractérisé par : P_C = 1.053 atm, V_C = 5.18 ℓ et T_C = 151.18 K

2- Représentation du cycle de transformations sur le diagramme de Clapeyron



3- Calcul du travail et de la chaleur échangés au cours de chaque transformation

- La transformation A-B est isotherme réversible :

-le travail :

On a :

$W_{AB} = -nRT_A \ln\frac{P_A}{P_B}$

$W_{AB} = -0.44x8.31x293\ln\frac{1.053}{10.53} = 2466.81$

Donc : $W_{AB} = 2466.81$ J

-la quantité de chaleur :

On a: $\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0 \Longrightarrow Q_{AB} = - W_{AB}$

Donc: $Q_{AB} = -2466.81$ J

- La transformation B-C est adiabatique réversible :

-le travail :

On a : $\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = nc_V\Delta T$. Avec : $Q_{BC} = 0$

D'où :$W_{BC} = nc_V\Delta T = \frac{nR}{\gamma-1}(T_C - T_B)$

$W_{BC} = \frac{0.44\times8.31}{1.4-1}(151.18 - 293) = -1296.37$

Donc : $W_{BC} = -1296.37$ J

-la quantité de chaleur :

$Q_{BC} = 0$

- La transformation C-A est isobare :

-le travail :

On a : $W_{CA} = -P_A(V_A - V_C)$

$W_{CA} = -1.053 \times 1.013.10^5 (10 - 5.18).10^{-3} = -514.14$

$W_{CA} = -514.14$ J

-la quantité de chaleur :

On a : $Q_{CA} = n\, c_P \Delta T = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}(T_A - T_C)$

$Q_{CA} = \frac{0.44 \times 1.4 \times 8.31}{(1.4-1)}(293 - 151.18) = 1814.924$

Donc : $Q_{CA} = 1814.924$ J

4- Calcul de la variation d'énergie interne et d'enthalpie du cycle

On a:

$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$

$\Delta H_{cycle} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA}$

- La transformation A-B est isotherme :

On a :

$\Delta U_{AB} = 0$, et $\Delta H_{AB} = 0$,

- La transformation B-C est adiabatique réversible :

On a:

$*\Delta U_{BC} = W_{BC} = -1296.37$ J

$*\Delta H_{BC} = n c_P \Delta T = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}(T_C - T_B)$

$\Delta H_{BC} = \frac{0.44 \times 1.4 \times 8.31}{(1.4-1)}(151.18 - 293) = -1814.92$

Donc : ΔH_{BC} = -1814.92 J

- La transformation C-A est isobare :

On a :

$*\Delta U_{CA} = nc_V\Delta T = \frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_C)$

$\Delta U_{CA} = \frac{0.44\times8.31}{1.4-1}(293 - 151.18) = 1296.37$

Donc : ΔU_{CA} = 1296.37 J

$*\Delta H_{CA} = nc_P\Delta T \frac{n\gamma R}{\gamma-1}(T_A - T_C) = Q_{CA}$

Donc : ΔH_{CA} = 1814.92 J

On aura donc :

ΔU_{cycle} = 0 - 1296.37 + 1296.37 = 0

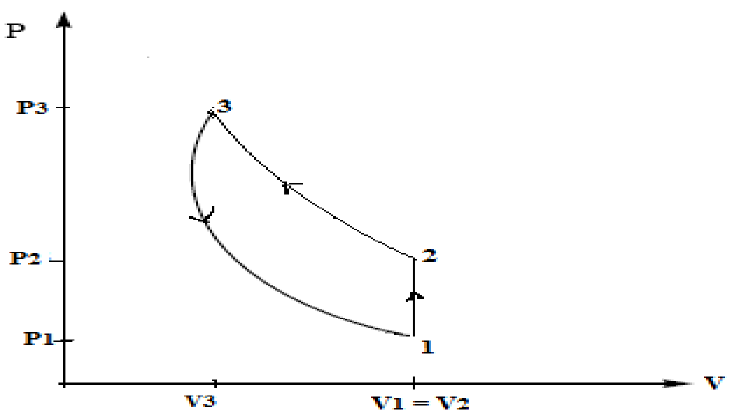
Donc : ΔU_{cycle} = 0 cal

ΔH_{cycle} = 0 - 1814.92 + 1814.92 = 0

Donc : ΔH_{cycle} = 0 cal

Exercice 8

Une mole d'un gaz parfait subit le cycle de transformations réversibles représenté dans le diagramme (P, V) ci-dessous :



- un chauffage à volume constant à partir de l'état initial (P_1 = 1 atm, T_1 = 298 K) jusqu'à la température T_2 = 450 K.

-Compression isotherme qui le ramène à l'état 3 (P_3, V_3).

-Une détente adiabatique qui le ramène à son état initial.

1- Calculer les paramètres P et V pour chaque état.

2- Calculer le travail et la chaleur échangés au cours du cycle. Conclure.

Données : $R = 8.31\ J.\ K^{-1}.mol^{-1}$ et $c_V = 2.5\ R$

Solution

1- Calcul des paramètres P et V de chaque état.

Calcul de V_1, V_2 et V_3 :

On a : $P_1V_1 = nRT_1 \Longrightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$

$V_1 = \frac{1\times0.082\times298}{1} = 24.4$

$V_1 = 24.4\ell$

On a : $V_2 = V_1 = 24.4\ \ell$. Car la transformation 1-2 est isochore.

On a : $T_3V_3^{\gamma-1} = T_1\ V_1^{\gamma-1} \Longrightarrow V_3 = V_1(\frac{T_1}{T_3})^{\frac{1}{\gamma-1}}$. Car la transformation 3-1 est adiabatique réversible.

Calculons d'abord ɣ :

$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V+R}{C_V} = \frac{3.5\ R}{2.5\ R}$

$\gamma = \frac{3.5}{2.5} = 1.4$

D'où : $V_3 = 24.4(\frac{298}{450})^{\frac{1}{0.4}} = 8.7$

Donc : $V_3 = 8.7\ \ell$

Calcul de P_2 et P_3 :

On a : $P_2V_2 = nRT_2 \Longrightarrow P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$

$P_2 = \frac{1\times0.082\times450}{24.4} = 1.5$

Donc : $P_2 = 1.5$ atm

On a : $P_3V_3 = nRT_3 \Longrightarrow P_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \frac{nRT_2}{V_3}$. ($T_3 = T_2$ car la transformation 2-3 est isotherme).

$P_3 = \frac{1\times 0.082\times\times 450}{8.7} = 4.2$

Donc : $P_3 = 4.2$ atm

1- Calcul du travail et de la chaleur échangés au cours du cycle.

- Le travail du cycle :

On a : $W_{cycle} = W_{1-2} + W_{2-3} + W_{3-1}$

-la transformation 1-2 est isochore donc :

$W_{1-2} = 0$.

-la transformation 2-3 est isotherme réversible donc :

$W_{2-3} = -\,nR\,T_2 \ln\frac{V_3}{V_2}$

$W_{2-3} = -1x\ 8.31x\ 450\ \ln\frac{8.7}{24.4} = 3856.4$

Donc : $W_{2-3} = 3856.4$ J

-La transformation 3-1 est adiabatique réversible donc :

$W_{3-1} = nc_V\,\Delta T = nc_V(T_1 - T_3)$

$W_{3-1} = 1x2.5x8.31(298 - 450) = -3157.8$

Donc : $W_{3-1} = -3157.8$ J

On aura donc :

$W_{cycle} = 3856.4 - 3157.8 = 698.6$

Donc : $W_{cycle} = 698.6$ J

- La quantité de chaleur du cycle :

On a : $Q_{cycle} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-1}$

Calcul de Q_{1-2}

On a : $\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_{1-2} = n\ c_V(T_2 - T_1)$. Avec : $W_{1-2} = 0$

Donc : $Q_{1\text{-}2} = nc_V(T_2 - T_1)$

$Q_{1\text{-}2} = 1 \times 2.5 \times 8.31\ (450 - 298) = 3157.8$

Donc : $Q_{1\text{-}2} = 3157.8$ J

Calcul de $Q_{2\text{-}3}$

On a : $\Delta U_{2\text{-}3} = W_{2\text{-}3} + Q_{2\text{-}3} = 0$, donc :

$Q_{2\text{-}3} = - W_{2\text{-}3} = -3856.4$ J

Calcul de $Q_{3\text{-}1}$

$Q_{3\text{-}1} = 0$, (la transformation 3-1 est adiabatique)

On aura donc :

$Q_{cycle} = 3157.8 - 385\ 6.4 = - 698.6$

Donc : $Q_{cycle} = - 698.6$ J

On a : $W_{cycle} = - Q_{cycle} \Longrightarrow \Delta U$ cycle = 0. En déduit alors que le premier principe de la thermodynamique est vérifié.

Exercice 9

On considère le cycle ABC suivant décrit par une mole de gaz parfait.

- Une compression isotherme réversible de l'état initial A ($P_A = 2.05$ atm, $V_A = 10$ L, T_A) à l'état B ($P_B = 20.5$ atm, V_B, T_B).

- Une transformation isobare qui ramène le gaz à l'état C(P_C, $V_C = V_A$, T_C)

- Une transformation isochore qui ramène le gaz à son état initial.

1- Représenter qualitativement le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron

(P, V)

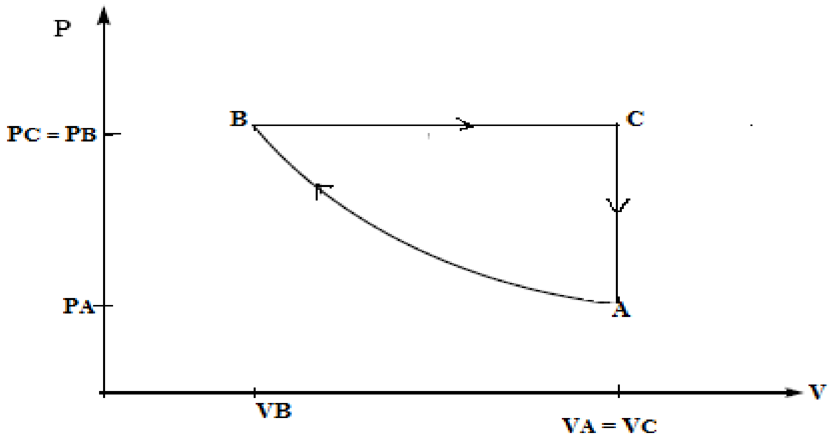
2- Calculer T_A, T_B, V_B, P_C et T_C

3- Calculer, en calories, le travail et la chaleur échangés ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie du système pour chaque transformation et pour le cycle

Données : $R = 0.082\ \ell.\text{atm. mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 2\ \text{cal.mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}$, $c_V = \frac{3}{2}R$, $c_P = \frac{5}{2}R$, 1 l.atm = 24.23 cal

Solution

1- Représentation du cycle sur un diagramme de Clapeyron



2- Calcul de T_A, T_B, V_B, P_C et T_C

Calcul de T_A et T_B

On a : $P_A V_A = nRT_A \Longrightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR}$

$T_A = \frac{2.05 \times 10}{1 \times 0.082} = 250$

$T_A = 250$ K.

-La transformation A-B est isotherme, donc $T_B = T_A = 250$ K.

Calcul de: V_B

On a : $V_B = \frac{nRT_B}{P_B}$

$V_B = \frac{1 \times 0.082 \times 250}{20.5} = 1$

$V_B = 1\ \ell$

Calcul de P_C et T_C

La transformation B-C est isobare, donc :

$P_C = P_B = 20.5$ atm

On a : $P_C V_C = nRT_C \Longrightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{Rn}$

$T_C = \frac{20.5\times10}{1\times0.082} = 2500$

Donc : $T_C = 2500$ K.

3- Calcul de W, Q, ΔU et ΔH pour chaque transformation

La transformation isotherme A-B :

On a : $W_{AB} = -nR\, T_A\, \ln\frac{V_B}{V_A}$

$W_{AB} = -\ 1x2x250\ \ln\frac{1}{10} = 1151.3$

Donc: $W_{AB} = 1151.3$ cal.

On a: $\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0 \Longrightarrow Q_{AB} = -W_{AB}$

Donc: $Q_{AB} = -1151.3$ cal

$*\ \Delta U_{AB} = 0$

$*\ \Delta H_{AB} = 0$

La transformation isobare B-C :

$*\ w_{BC} = -P_B(V_C - V_B)$

$w_{BC} = -20.5(10 - 1) = -184.5$

Donc : w_{BC} =-184.5 l.atm = 18689.9 J = - 4471.25 cal

$*\ Q_{BC} = nc_P(T_C - T_B)$

$Q_{BC} = 1x\frac{5}{2}\, x2(2500 - 250) = 11250$

Donc : $Q_{BC} = 11250$ cal

$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{ABC} = nc_V\Delta T = nc_V(T_C - T_B)$

$\Delta U_{BC} = 1x\frac{3}{2}\, x2(2500 - 250) = 6750$

Donc : $\Delta U_{BC} = 6750$ cal

$*\ \Delta H_{BC} = Q_P = Q_{BC} = 11250$ cal

La transformation isochore C-A :

$* \ w_{CA} = 0$

$* \ Q_{CA} = Q_V = nc_V(T_A - T_C)$

$Q_{CA} = 1x\frac{3}{2}\,x2(250 - 2500) = -6750$

Donc : Q_{CA} = -6750 cal

$* \ \Delta H_{CA} = nc_P(T_A - T_C)$

$\Delta H_{CA} = 1x\frac{5}{2}\,x2(250 - 2500) = -11250$

Donc : ΔH_{CA} = -11250 cal

Le travail et la chaleur échangées au cours du cycle

$* \ w_{cycle} = w_{AB} + w_{BC} + w_{CA}$

w_{cycle}= 1151.3 – 4471.25 + 0 = -3319.95

Donc: w_{cycle} = -3319.95 cal

$* \ Q_{cycle} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$

Q_{cycle}= -1151.3 + 11221.25 - 6750 = 3319.95

Donc: Q_{cycle} = 3319.95 cal

$*\Delta U_{cycle} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$

ΔU_{cycle} = 0 + 6750 – 6750 = 0

Donc: ΔU_{cycle} = 0 cal

$* \ \Delta H_{cycle} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA}$

ΔH_{cycle}= 0 +11250 – 11250 = 0

Donc: ΔH_{cycle} = 0 cal

I- Introduction

La thermochimie est une partie de la thermodynamique consacrée à l'étude des chaleurs de réaction, c'est à dire des chaleurs échangées par le système siège de réaction chimique avec Le milieu extérieur.

La réaction chimique est le passage d'un système d'un état initial à l'état final.

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$. Où :

a, b, c et d appelés coefficients stoechiométriques de la réaction.

A et B sont des réactifs.

C et D sont des produits.

II- Chaleur de la réaction

On appelle chaleur de la réaction, la chaleur échangée par le système (la réaction) avec le milieu extérieur à pression constante. Elle est aussi appelée enthalpie de réaction, notée ΔH_R

- Chaleur de réaction à volume constant : Cette chaleur de réaction, notée Q_V, est égale à la variation d'énergie interne de la réaction ΔU_R entre les états initial et final.

$Q_V = \Delta U_R$

- Chaleur de réaction à pression constant : Cette chaleur de réaction, notée Q_P, est égale à la variation d'enthalpie de la réaction ΔH_R entre les états initial et final.

$Q_P = \Delta H_R$.

Pour une réaction en phase gazeuse à température T, on a : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, Puisqu'il s'agit de gaz parfaits on aura : $Q_P = Q_V + \Delta(nRT)$

Donc : $Q_P = Q_V + RT\Delta n$. Avec : Δn : variation du nombre de moles des espèces en phase gazeuse au cours de la réaction chimique.

$\Delta n = \sum n_i(\text{produits})\text{gaz} - \sum n_i(\text{réactifs})\text{gaz}$

III- Etat standard

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'un bar et à la température standard de 25 °C.

VI- Enthalpie standard de formation d'un composé (ΔH_f°)

Elle est égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation d'une mole de ce composé, sous 1 atmosphère, à partir des corps simples.

Par convention, l'enthalpie standard de formation d'un corps pur simple est nulle.

V- Enthalpie standard d'une réaction chimique (ΔH_R°)

Il existe deux méthodes pour calculer l'enthalpie d'une réaction chimique :

V-1- Méthode directe (la loi de Hess)

Soit une réaction chimique qui se fait à pression P et température T :

$$\text{Réactifs} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} \text{Produits}$$

L'enthalpie de la réaction est déterminée par la relation suivante :

$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (réactifs) (la loi de Hess). Avec :

ν_i : coefficient stoechiométrique

V-2- Méthode indirect

Cette méthode est basée sur l'enthalpie standard de la réaction principale et les enthalpies standards des réactions secondaires (combinaison des réactions).

VI- Energie de la liaison

Considérons la réaction de formation d'un composé gazeux AB (g) à partir des atomes A et B pris à l'état gazeux.

A (g) + B (g) →AB (g)

La variation d'enthalpie de cette réaction, notée ΔH_{A-B}° ou E_{A-B}° , est égale, par définition, à l'énergie de formation d'un composé gazeux à partir de ces constituants pris à l'état atomique et gazeux. Par convention cette énergie est toujours négative.

VII- Variation de l'enthalpie standard d'une réaction avec la température : Loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T_2 connaissant l'enthalpie de cette réaction à une température T_1.

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT$$

-Si les capacités calorifiques sont constantes dans l'intervalle de température considéré

$\Delta H^{\circ}_{R}(T_2) = \Delta H^{\circ}_{R}(T_1) + \Delta C_P(T_2 - T_1)$. Avec :

$\Delta C_P = \sum \nu C_P(\text{produits}) - \sum \nu C_P(\text{réactifs})$

- Si la réaction est effectuée à volume constant, la chaleur de réaction à volume constant à la température T_2 est donnée par :

$\Delta U(T_2) = \Delta U(T_1) + \Delta C_V(T_2 - T_1)$. Avec :

$\Delta C_V = \sum \nu C_V(\text{produits}) - \sum \nu C_V(\text{réactifs})$

VIII- Energie réticulaire d'un cristal ionique

L'énergie réticulaire (E_R), correspond à l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de cristal à partir de ses ions constitutifs pris à l'état gazeux.

Cette énergie peut être calculée à partir de données thermodynamiques par le cycle de Born-Haber.

Exercices et solutions

Exercice 1

Calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante :

$2CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$

Données : $\Delta H_f^\circ(H_2O)_l$ = -285.84 KJ.mol^{-1}, $\Delta H_f^\circ(CO_2)_g$ = -393.51 KJ mol^{-1} ;

$\Delta H_{com}^\circ(CH_4)_g$ = -890.35 KJ mol^{-1}, $\Delta H_{com}^\circ(C_2H_6)_g$ = -1559.85 KJ mol^{-1}

Solution

-Calcul de l'enthalpie de la réaction suivante :

$2CH_4(g) \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} C_2H_6(g) + H_2(g)$

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$(réactifs)

$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(C_2H_6)_g + \Delta H_f^\circ(H_2)_g - 2\Delta H_f^\circ(CH_4)_g$. Avec : $\Delta H_f^\circ(H_2)_g = 0$

D'où : $\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(C_2H_6)_g - 2\Delta H_f^\circ(CH_4)_g$ …………(1)

-Calcul de $\Delta H_f^\circ(CH_4)_g$

$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{comb}^\circ} CO_2(g) + 2H_2O(l)$. $\Delta H_{comb}^\circ(CH_4)_g$ = -890.35 KJ/mol

On a : $\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$(réactifs) (loi de Hess).

$\Delta H_{comb}^\circ(CH_4)_g = \Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_f^\circ(CH_4)_g - 2\Delta H_f^\circ(O_2)_g$. Avec : $\Delta H_f^\circ(O_2)_g = 0$

Donc : $\Delta H_f^\circ(CH_4)_g = \Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_{comb}^\circ(CH_4)_g$

$\Delta H_f^\circ(CH_4)_g$ = -393.51 + 2(-285.84) - (-890.35) = -74.84

Donc: $\Delta H_f^\circ(CH_4)_g$ = -74.84 KJ

-Calcul de $\Delta H_f^\circ(C_2H_6)_g$

$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{comb}^\circ} 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$\Delta H_{comb}^\circ(C_2H_6)_g = 2\Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_f^\circ(C_2H_6)_g - \frac{7}{2}\Delta H_f^\circ(O_2)_g$. (loi de Hess)

D'où : $\Delta H_f^\circ(C_2H_6)_g = 2\Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_{comb}^\circ(C_2H_6)_g$

$\Delta H_f^\circ (C_2H_6)_g = 2(-393.51) + 3(-285.84) - (-1559.85) = -84.69$

Donc : $\Delta H_f^\circ (C_2H_6)_g = -84.69$ KJ

D'après l'équation (1) on a : $\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ (C_2H_6)_g - 2\Delta H_f^\circ (CH_4)_g$

$\Delta H_R^\circ = -84.69 -2(-74.84) = 64.99$

Donc : $\Delta H_R^\circ = 64.99$ KJ

Exercice 2

1- Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau oxygénée $(H_2O_2)_l$, on utilisant les réactions suivantes :

$2H_2(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(l) \quad \Delta H_1^\circ = -136.5$ Kcal

$H_2O_2(l) \longrightarrow H_2O\,(l) + \frac{1}{2} O_2\,(g) \quad \Delta H_2^\circ = -23$ Kcal

Sachant que l'enthalpie standard de formation de l'eau est de $\Delta H_f^\circ(H_2O)_l = -68.3$ Kcal. mol^{-1}

2- Calculer l'enthalpie de formation de l'eau vapeur à la température de 100 °C

Données : $c_P(H_2)_g = 6.8$ cal /mol K ; $c_P(O_2)_g = 6.97$ cal /mol K ; $c_P(H_2O)_l = 18$ cal /mol K, $\Delta H_v^\circ(H_2O) = 10526.31$ cal /mol

Solution

1- Calcul de l'enthalpie standard de formation de l'eau oxygénée $(H_2O_2)_l$,

On a : $H_2O_2(l) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$. $\Delta H_2^\circ = -23$ Kcal

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$(réactifs)

Donc : $\Delta H_2^\circ = \Delta H_f^\circ (H_2O)_l + ½\, \Delta H_f^\circ (O_2)_g - \Delta H_f^\circ (H_2O_2)_l$. Avec : $\Delta H_f^\circ (O_2)_g = 0$

D'où : $\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l = \Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_2^\circ$ …………(1)

-Calcul de $\Delta H_f^\circ(H_2O)_l$:

On a : $2H_2(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(l) \quad \Delta H_1^\circ = -136.5$ Kcal

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H_1^\circ = 2\Delta H_f^\circ (H_2O)_l - \Delta H_f^\circ(O_2)_g - 2\Delta H_f^\circ (H_2)_g$. Avec :

$\Delta H_f^\circ(O_2)_g = 2\Delta H_f^\circ(H_2)_g = 0$ (corps purs simples).

Alors, $\Delta H_1^\circ = 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_l \Longrightarrow \Delta H_f^\circ(H_2O)_l = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ$ ………… (2)

A partir des équations (1) et (2) on peut écrire : $\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l = \frac{1}{2}\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$

$\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l = \frac{1}{2}(-136.5) - (-23) = -45.25$

Donc : $\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l = -45.25$ Kcal

2- Calcul de l'enthalpie de formation de l'eau vapeur à la température de 100 °C

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\,(g)$$

D'après Kirchoff on a : $\Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta c_P dT$

$\Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T_0}^\circ + \Delta c_P(T - T_0)$

Donc : $\Delta H_{f,100}^\circ(H_2O)g = \Delta H_{f,25}^\circ(H_2O)l + \Delta c_P\,(100 - 25) + \Delta H_v$. Avec :

$\Delta c_P = c_P(H_2O)_l - \frac{1}{2}c_P(O_2)_l - c_P(H_2)_l$

$\Delta c_P = 18 - \frac{1}{2}(6.97) - 6.8 = 7.715$ cal/K

D'où : $\Delta H_{f,100}^\circ(H_2O)g = -68630 + 7.715\,(100 - 25) + 10526.31 = -57195.06$

Donc : $\Delta H_{f,100}^\circ(H_2O)g = -57195.06$ cal $= -57.195$ Kcal

Exercice 3

On considère la réaction suivante :

$$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2\,(g) + \frac{3}{2}H_2O(l) \quad T_0 = 298\text{ K}, P = 1\text{ atm}$$

1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $T_0 = 298$ K

2- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $T_1 = 400$ K

Données : $\Delta H_v^\circ(H_2O)_l = 44$ KJ/mol $T_v\,(H_2O)_l = 373$ K

Molécule	$NH_3(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	H_2O (l)	$H_2O(g)$
ΔH_f°(KJ/mol)	-46.20	0	0	-285.80	-241.83
c_P ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	35.06	29.36	29.12	75.29	34.23

Solution

$NH_3(g) + \frac{3}{4}\ O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2\ (g) + \frac{3}{2}\ H_2O(l)$

1- Calcul de l'enthalpie standard de cette réaction à T_0 = 298 K

D'après la loi d'Hess on a : $\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$(réactifs)

$\Delta H_R^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(N_2) + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_f^\circ(NH_3) - \frac{3}{4}\Delta H_f^\circ(O_2)$. Avec : $\Delta H_f^\circ(O_2) = \Delta H_f^\circ(N_2) = 0$

$\Delta H_R^\circ = \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(NH_3)$

$\Delta H_R^\circ = \frac{3}{2}(-285.80) - (-46.20) = -382.5$ KJ.

2- Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à T_1 = 400 K

$$\begin{array}{llllll} T_0 & NH_3(g) & + & \frac{3}{4}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_R^\circ\ (T_0)} & \frac{1}{2}N_2(g) & + \ \frac{3}{2}\ H_2O(l) \\ & & & & & \\ T_1 & NH_3(g) & + & \frac{3}{4}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_R^\circ\ (T_1)} & \frac{1}{2}N_2(g) & + \ \frac{3}{2}\ H_2O(g) \end{array}$$

D'après la loi de Kirchoff on a : $\Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta c_P dT$

L'eau passe de 298 K à 400 K selon le chemin suivant :

$$\underset{T_0 = 298\ K}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 373\ K}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 373\ K}{H_2O(g)} \longrightarrow \underset{T_1 = 400\ K}{H_2O(g)}$$

Donc:

$\Delta H_{R,T_1}^\circ = \Delta H_{R,\ T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T_v} \Delta c_P dT + \int_{T_v}^{T_1} \Delta c'_P dT + n\ \Delta H_v\ (H_2O)_l$

$\Delta H_{R,T_1}^\circ = \Delta H_{R,\ T_0}^\circ + \Delta c_P(T_v - T_0) + \Delta c'_P\ (T_1 - T_v) + n\ \Delta H_v\ (H_2O)_l$

-Calcul de Δc_P

$\Delta c_P = \frac{3}{2}\, c_P(H_2O)_l + \frac{1}{2}\, c_P(N_2)_g - \frac{3}{4}\, c_P(O_2)_g - c_P(NH_3)_g$

$\Delta c_P = \frac{3}{2}(75.29) + \frac{1}{2}(29.12) - \frac{3}{4}(29.36) - 35.06 = 70.415$ J/K

-Calcul de $\Delta c'_P$

$\Delta c'_P = \frac{3}{2}\, c_P(H_2O)_g + \frac{1}{2}\, c_P(N_2)_g - \frac{3}{4}\, c_P(O_2)_g - c_P(NH_3)_g$

$\Delta c'_P = \frac{3}{2}(34.23) + \frac{1}{2}(29.12) - \frac{3}{4}(29.36) - 35.06 = 8.825$ J/K

D'où:

$\Delta H^\circ_{R,\ 400\ K} = -382.5 + 70.415.10^{-3} \times (373-298) + 8.825.10^{-3} \times (400-373) + \frac{3}{2}(44) = -310.98$

Donc: $\Delta H^\circ_{R,\ 400\ K} = -310.98$ KJ

Exercice 4

Soit la réaction : $H_2S(g) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \longrightarrow SO_2\ (g) + H_2O(l)$

1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $T_0 = 298$ K

2- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $T_1 = 800$ K

Données : $\Delta H^\circ_v(H_2O)_l = 44$ KJ/mol $T_v\,(H_2O)_l = 373$ K

Molécule	$O_2(g)$	$H_2S(g)$	H_2O (g)	$H_2O(l)$	$SO_2(g)$
ΔH°_f(KJ/mol)	0	-20.15	-241.83	-285.80	-296.90
c_P(J.mol^{-1}K$^{-1)}$	29.36	33.97	34.23	75.29	39.92

Solution

$H_2S(g) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^\circ_R} SO_2\ (g) + H_2O(l)$

1- Calcul de l'enthalpie standard de cette réaction à $T_0 = 298$ K

D'après la loi de Hess on a :

$\Delta H^\circ_R = \sum \nu_i \Delta H^\circ_f$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^\circ_f$(réactifs)

$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(SO_2)_g + \Delta H^\circ_f(H_2O)_l - \frac{3}{2}\Delta H^\circ_f(O_2)_g - \Delta H^\circ_f(H_2S)_g$. Avec $\Delta H^\circ_f(O_2)_g = 0$

$\Delta H^\circ_R = -296.90 - 285.80 + 20.15 = -562.55$ KJ

2- Calcul de l'enthalpie standard de cette réaction à $T_1 = 800$ K

$T_0 = 25$ °C	$H_2S\,(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_0)} SO_2(g) + H_2O(l)$
$T_1 = 527$ °C	$H_2S\,(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_1)} SO_2(g) + H_2O(g)$

D'après la loi de Kirchoff on a : $\Delta H^\circ_{R,T} = \Delta H^\circ_{R,T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta c_P dT$

L'eau passe de 298 K à 800 K selon le chemin suivant :

$$\underset{T_0 = 298\text{ K}}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 373\text{ K}}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 373\text{ K}}{H_2O(g)} \longrightarrow \underset{T_1 = 800\text{ K}}{H_2O(g)}$$

Donc:

$\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,\ T_0} + \int_{T_0}^{T_v} \Delta c_P dT + \int_{T_v}^{T_1} \Delta c'_P dT + n\,\Delta H_v\,(H_2O)_l$

$\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,\ T_0} + \Delta c_P(T_v - T_0) + \Delta c'_P\,(T_1 - T_v) + n\,\Delta H_v\,(H_2O)_l$

-Calcul de Δc_P

$\Delta c_P = c_P(H_2O)_l + c_P(SO_2)_g - \frac{3}{2}\,c_P(O_2)_g - c_P(H_2S)_g$

$\Delta c_P = 75.29 + 39.92 - \frac{3}{2}\,(29.36) - 33.97 = 37.2$ J/K

-Calcul de $\Delta c'_P$

$\Delta c'_P = c_P(H_2O)_g + c_P(SO_2)_g - \frac{3}{2}\,c_P(O_2)_g - c_P(H_2S)_g$

$\Delta c'_P = 34.23 + 39.92 - \frac{3}{2}\,(29.36) - 33.97 = -3.86$ J/K

D'où:

$\Delta H^\circ_{R,\ 800\,K} = -562.55 + 37.2.10^{-3} \times (373 - 298) - 3.86.10^{-3} \times (800 - 373) + 44 = -517.41$

Donc: $\Delta H^\circ_{R,\ 800\,K} = -517.41$ KJ

Exercice 5

On considère la réaction suivante :

$Fe(s) + ½\ O_2(g) \longrightarrow FeO(s)$

1-Calculer l'enthalpie standard de la réaction ΔH°_R à $T_0 = 298$ K

2-Calculer ΔH°_R de la réaction à $T_1 = 1900$ K sachant que $\Delta H^0_f(Fe)s = 14.9$ KJ/mol et

$T_f(Fe)s = 1807$ K

Données :

Molécule	$Fe_{(s)}$	$Fe_{(l)}$	$O_{2(g)}$	FeO(s)
ΔH°_f(KJ/mol)	0	0	0	-272.04
c_P ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	24.9	46	29.4	49.70

Solution

$Fe(s) + ½\ O_2(g) \longrightarrow FeO(s)$

1- Calcul de l'enthalpie de la réaction à $T_0 = 298$ K

D'après la loi de Hess on a :

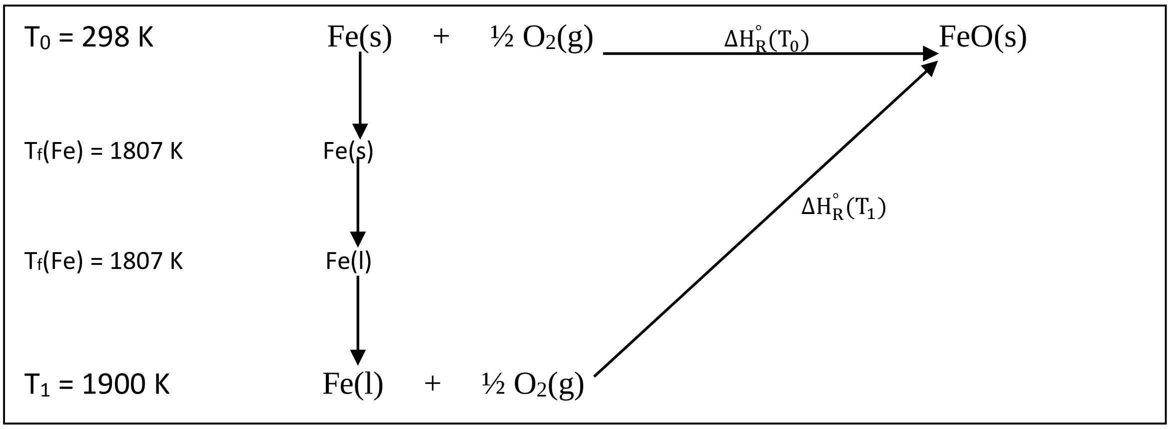
$\Delta H^\circ_R = \sum \nu \Delta H^\circ_f$ (produits) - $\sum \nu \Delta H^\circ_f$(réactifs)

$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(FeO)_s - \Delta H^\circ_f(Fe)_s - \frac{1}{2}\Delta H^\circ_f(O_2)_g$. Avec : $\Delta H^\circ_f(Fe)_s = \Delta H^\circ_f(O_2)_g = 0$

D'où : $\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f(FeO)_s = -272.04$ KJ

2- Calcul de l'enthalpie de la réaction à $T_1 = 1900$ K

Le fer passe de 298 K à 1900 K selon le chemin suivant :



D'après la loi de Kirchoff on a : $\Delta H^{\circ}_{R,T_1} = \Delta H^{\circ}_{R,T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_P dT$

$\Delta H^{\circ}_{R,T_1} = \Delta H^{\circ}_{R,T_0} + \int_{T_0}^{T_f} \Delta c_P dT + \int_{T_f}^{T_1} \Delta c'_P dT + n\,\Delta H_f\,(Fe)_s$

$\Delta H^{\circ}_{R,T_1} = \Delta H^{\circ}_{R,T_0} + \Delta c_P(T_f - T_0) + \Delta c'_P\,(T_1 - T_f) + n\,\Delta H_f\,(Fe)_s$

-Calcul de Δc_P entre $[T_0\,, T_f]$

$\Delta c_P = c_P(FeO)_s - \frac{1}{2}\,c_P(O_2)_g - c_P(Fe)_s$

$\Delta c_P = 49.70 - \frac{1}{2}\,(29.4) - 24.9 = 10.1$ J/K

-Calcul de $\Delta c'_P$ entre $[T_f\,, T_1]$

$\Delta c'_P = c_P(FeO)_s - \frac{1}{2}\,c_P(O_2)_g - c_P(Fe)_l$

$\Delta c'_P = 49.70 - \frac{1}{2}\,(29.4) - 46 = -11$ J/K

D'où:

$\Delta H^{\circ}_{R,\ 1900\,K} = -272.04 + 10.1\text{x}10^{-3}\ \text{x}\ (1807 - 298) - 11\text{x}10^{-3}\ \text{x}\ (1900 - 1807) + 14.9 = -242.92$

Donc: $\Delta H^{\circ}_{R,\ 1900\,K} = -\ 242.92$ KJ

Exercice 6

Soit la réaction d'hydratation de l'éthylène à la température standard T_0 = 298 K et sous la pression atmosphérique.

$C_2H_4(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$

1- Calculer l'enthalpie de la réaction à l'état standard sachant que l'enthalpie de la réaction à

T_1 = 573 K est égale à -66.97 KJ

2- En déduire la chaleur de la réaction à volume constant.

Données : $\Delta H^{\circ}_{vap}(H_2O)$ = 44 KJ/mol, $T_{vap}\,(H_2O)$ = 373 K, $\Delta H^{\circ}_{vap}(C_2H_5OH)$ = 24.52 KJ/mol,

$T_{vap}\,(C_2H_5OH)$ = 351 K.

Molécule	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$	$C_2H_5OH(g)$	$C_2H_5OH(l)$
c_P ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	41.80	33.44	75.24	54.34	117.00

Solution

1- Calcul de l'enthalpie de la réaction à l'état standard (T_0 = 298 K)

$$T_0 \qquad C_2H_4(g) + H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_0)} C_2H_5OH(l)$$

$$T_1 \qquad C_2H_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_1)} C_2H_5OH(g)$$

Ethanol et l'eau passent de 298 K à 573 K selon le chemin suivant:

$$\underset{T_0 = 298\ K}{C_2H_5OH(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 351\ K}{C_2H_5OH(l)} \longrightarrow \underset{T_v = 351\ K}{C_2H_5OH(g)} \longrightarrow \underset{T_1 = 573\ K}{C_2H_5OH(g)}$$

$$\underset{T_0 = 298\ K}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T'_v = 373\ K}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{T'_v = 373\ K}{H_2O(g)} \longrightarrow \underset{T_1 = 573\ K}{H_2O(g)}$$

Donc:

$$\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,\ T_0} + \int_{T_0}^{T_v} \Delta c_P dT + \int_{T_v}^{T'_v} \Delta c'_P dT + \int_{T'_v}^{T_1} \Delta c''_P dT + \Delta H_v(H_2O)_l + \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

$$\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,\ T_0} + \Delta c_P(T_v - T_0) + \Delta c'_P(T'_v - T_v) + \Delta c''_P(T_1 - T'_v) + \Delta H_v(H_2O)_l + \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

D'où :

$$\Delta H^\circ_{R,\ T_0} = \Delta H^\circ_{R,T_1} - \Delta c_P(T_v - T_0) - \Delta c'_P(T'_v - T_v) - \Delta c''_P(T_1 - T'_v) - \Delta H_v(H_2O)_l - \Delta H_v(C_2H_5OH)_l$$

-Calcul de Δc_P

$\Delta c_P = c_P(C_2H_5OH)_l - c_P(H_2O)_l - c_P(C_2H_4)_g$

Δc_P = 117 – 75.24 – 41.80 = -0.04 J/K

-Calcul de $\Delta c'_P$

$\Delta c'_P = c_P(C_2H_5OH)_g - c_P(H_2O)_l - c_P(C_2H_4)_g$

$\Delta c'_P$ = 54.34 – 75.24 – 41.80 = -62.7 J/K

-Calcul de $\Delta c''_P$

$\Delta c''_P = c_P(C_2H_5OH)_g - c_P(H_2O)_g - c_P(C_2H_4)_g$

$\Delta c''_P = 54.34 - 33.44 - 41.80 = -20.9$ J/K

Donc :

$\Delta H^\circ_{R,\ T_0} = -\ 66.97 + 0.04x10^{-3}x(351\ -298) + 62.7x10^{-3}x(373 - 351) + 20.9x10^{-3}x(573 - 373) - 44 - 24.52$

$\Delta H^\circ_{R,\ T_0} = -129.93$ KJ

2- Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant.

On a : $Q_V = Q_P - RT\Delta n$. Avec :

$Q_P = \Delta H^\circ_R(T_0)$ et $\Delta n = \sum n(\text{produits})_g - \sum n(\text{réactifs})_g$

$\Delta n = 0 - (0 + 1) = -1$ mol

Donc : $Q_V = -129.93 - 8.31x10^{-3}x298x(-1) = -127.45$

Donc : $Q_V = -127.45$ KJ

Exercice 7

Soit la réaction suivante :

$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. $\Delta H^\circ_R = 8.57$ KJ à $T_1 = 400$ K

1- Calculer la chaleur de la réaction à volume constant à $T_0 = 298$ K

2- Déterminer l'énergie de liaison ΔH°_L (N=O) dans $N_2O_4(g)$

Données :

Liaison	O=O	N≡N	N-N	N→O
ΔH_d (KJ/mol)	497	945.58	160.70	212.70

Molécule	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$N_2O_4(g)$
c_P (J.mol^{-1}K^{-1})	29.37	29.29	77.28

Solution

$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. Avec : ΔH_R = 8.57 KJ à 400 K

1- Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant à T_0 = 298 K

On a : $\Delta H^\circ_R = \Delta U^\circ_R + RT\Delta n \Longrightarrow \Delta U^\circ_R(298) = \Delta H^\circ_R(298) - RT\Delta n$

-Calcul de l'enthalpie de la réaction à 298 K et Δn

D'après la loi de Kirchoff on a : $\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p \, dT$

$\Delta H^\circ_{R,T_1} = \Delta H^\circ_{R,T_0} + \Delta C_p (T_1 - T_0)$

$\Delta H^\circ_{(R,298\ K)} = \Delta H^\circ_{(R,400\ K)} - \Delta C_p (T_1 - T_0)$

Avec : $\Delta C_p = c_p(N_2O_4)_l - c_p(N_2)_g - 2c_p(O_2)_g$

ΔC_p = 77.28 – 29.29 -2(29.37) = -10.75

ΔC_p = -10.75 J /K

D'où :

$\Delta H^\circ_R(298) = 8.57 + 10.75 \times 10^{-3}(400 - 298) = 9.67$

Donc : $\Delta H^\circ_R(298)$ = 9.67 KJ

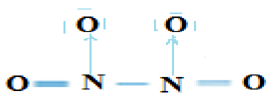
On a : $\Delta n = \sum n(\text{produits})g - \sum n(\text{réactifs})g$

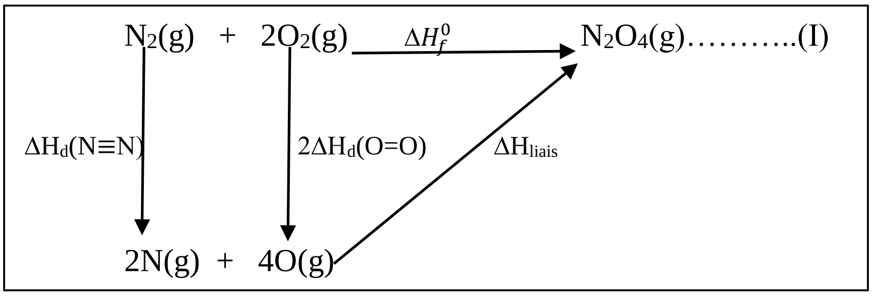
Δn = 1 - 3 = -2 mol

D'où : $\Delta U^\circ_R(298) = 9.67 - 8.31 \times 10^{-3} \times 298(-2) = 14.62$

Donc : $\Delta U^\circ_R(298)$ = 14.62 KJ

2- Calcul d'énergie de liaison ΔH°_L (N=O) dans la molécule N_2O_4 sachant que sa formule développé est :





D'après le cycle on a :

$\Delta H_f^\circ(N_2O_4) = \Delta H_{d(N\equiv N)} + 2\Delta H_{d(O=O)} + \Delta H_{liais}$. Avec :

$\Delta H_{liais} = \Delta H_{L(N\text{-}N)} + 2\Delta H_{L(N=O)} + 2\Delta H_{L(N\rightarrow O)}$

Donc : $\Delta H_f^\circ(N_2O_4) = \Delta H_{d(N\equiv N)} + 2\Delta H_{d(O=O)} + \Delta H_{L(N\text{-}N)} + 2\Delta H_{L(N=O)} + 2\Delta H_{L(N\rightarrow O)}$

D'où : $\Delta H_{L(N=O)} = \dfrac{\Delta H_f^\circ(N_2O_4) - \Delta Hd(N\equiv N) - 2\Delta Hd(O=O) - \Delta HL(N-N) - 2\Delta HL(N\rightarrow O)}{2}$

-Calcul de l'enthalpie de formation de N_2O_4

D'après la réaction (I), on a :

$\Delta H_R^\circ(298) = \Delta H_f^\circ(N_2O_4)_g$ car $\Delta H_f^\circ(N_2) = 2\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$

Donc : $\Delta H_f^\circ(N_2O_4) = \Delta H_R^\circ(298) = 9.67$ KJ/mol

D'où : $\Delta H_{L(N=O)} = \dfrac{9.67 - 945.58 - 2(497) - (-160.70) - 2(-212.70)}{2} = -671.91$

Donc : $\Delta H_{L(N=O)} = -671.91$ KJ/mol

Exercice 8

On considère la réaction suivante à $T_0 = 298$ K

$$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(l)$$

1- Calculer l'enthalpie de la réaction $\Delta H_R^0(T_0)$ en utilisant les énergies de liaisons.

2- Déduire la chaleur de la même réaction à volume constant Q_V

Données : $\Delta H_v(H_2O) = 44$ KJ/mol, $R = 8.31$ $Jmol^{-1}K^{-1}$

Liaison	C=O dans CO_2	C=O dans CO	H-H	H-O
ΔH°_d(KJ/mol)	803.3	1070.3	436	463

Solution

1 - Calculer d'enthalpie de la réaction ΔH^0_R (T_0)

$$\begin{tikzcd}
CO_2(g) + \arrow[d, "2\Delta H_d(C=O)"'] & H_2(g) \arrow[r, "\Delta H^\circ_R"] \arrow[d, "H_d(H-H)"'] & CO(g) + & H_2O(l) \\
C(g) + 2O(g) + & 2H(g) \arrow[r, "\Delta H_L(C=O) + 2\Delta H_L(O-H)"] & CO(g) + \arrow[u] & H_2O(g) \arrow[u, "-\Delta H_v"']
\end{tikzcd}$$

On a : $\Delta H^\circ_R = 2\Delta H_d(C{=}O) + \Delta H_d(H\text{-}H) + \Delta H_L(C{=}O) + 2\Delta H_L(O\text{-}H) - \Delta H_v$

$\Delta H^\circ_R = 2(803.3) + 436 - 1070.3 - 2(463) – 44$

$\Delta H^\circ_R = 2.3$ KJ

2- Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant Q_V

On a: $Q_P = Q_V + RT\Delta n \Longrightarrow Q_V = Q_P - RT\Delta n$

Avec : $\Delta n = \sum n(\text{produits})_g - \sum n(\text{réactifs})_g$

$\Delta n = (1+0) - (1+1) = -1$ mol

D'où : $Q_V = 2.3 - 8.31 \text{x}\ 298(-1).10^{-3} = 4.78$

Donc : $Q_V = 4.78$ KJ

Exercice 9

Soit la réaction entre l'hydrazine N_2H_4(l) et l'eau oxygénée H_2O_2(l) dans les conditions standard : $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \longrightarrow 4H_2O(g) + N_2(g)$. Avec ΔH°_R= -628.4 KJ à T_0

1- Calculer l'enthalpie standard de formation de N_2H_4(l) à T_0.

2- Calculer l'enthalpie de formation de N_2H_4(l) à partir des énergies de liaisons, sachant que $\Delta H^\circ_v(N_2H_4)_l = 43.9$ KJ/mol

3- Calculer l'enthalpie de la réaction précédente à T_1 = 300 K sachant que $N_2H_4(l)$ et $H_2O_2(l)$ ne changent pas d'état physique à cette température et ΔC_p = -113.63 J/K

Données : $\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l$ = -187.6 KJ/mol, $\Delta H_f^\circ(H_2O)_g$ = -241.83 KJ/mol

Liaison	H-H	N≡N	N-N	N-H
ΔH_d°(KJ/mol)	430.5	943.8	163	390.4

Solution

$$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \longrightarrow 4H_2O(g) + N_2(g)$$

1- Calcul de l'enthalpie standard de formation de $N_2H_4(l)$.

D'après la loi de Hess on a :

$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ \text{ (produits)} - \sum \nu_i \Delta H_f^\circ\text{(réactifs)}$$

$\Delta H_R^\circ = 4\Delta H_f^\circ(H_2O)_g + \Delta H_f^\circ(N_2)_g - 2\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l - \Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l$. Avec $\Delta H_f^\circ(N_2)_g = 0$

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l = 4\Delta H_f^\circ(H_2O)_g - 2\Delta H_f^\circ(H_2O_2)_l - \Delta H_R^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l = 4(-241.83) -2(-187.6) + 628.4 = 36.3$$

Donc : $\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l$ = 36.3 KJ/mol

2- Calcul de l'enthalpie de formation de $N_2H_4(l)$ à partir des énergies de liaisons.

$$\begin{tikzcd}
N_2(g) \arrow[d, "\Delta H_d(N\equiv N)"'] & + & 2H_2(g) \arrow[d, "2\Delta H_d(H-H)"] \arrow[rr, "\Delta H_f^\circ(N_2H_4)"] & & N_2H_4(l) \\
2N(g) & + & 4H(g) \arrow[rr, "4\Delta H_L(N-H) + \Delta H_L(N-N)"] & & N_2H_4(g) \arrow[u, "-\Delta H_v"']
\end{tikzcd}$$

D'après le cycle on a :

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l = \Delta H_d(N\equiv N) + 2\Delta H_d(H-H) + 4\Delta H_L(N-H) + \Delta H_L(N-N) - \Delta H_v$$

$$\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l = 943.8 + 2(430.5) + 4(-390.4) - 163 - 43.9 = 36.3$$

Donc : $\Delta H_f^\circ(N_2H_4)_l$ = 36.3 KJ/mol

3- Calcul de l'enthalpie de la réaction entre $N_2H_4(l)$ et $H_2O_2(l)$ à T_1 = 300 K

D'après la loi de Kirchoff on a :

$\Delta H^{\circ}_{R}(T_1) = \Delta H^{\circ}_{R}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p \, dT$

$\Delta H^{\circ}_{R}(300) = \Delta H^{\circ}_{R}(298) + \Delta C_p \, \Delta T$

$\Delta H^{\circ}_{R}(300) = \Delta H^{\circ}_{R}(298) + \Delta C_p(300 - 298)$. Avec $\Delta C_p = -113.63$ J/K

Donc : $\Delta H^{\circ}_{R}(300) = -628.4 - 113.63 . 10^{-3}(300 - 298) = - 628.631$

Donc : $\Delta H^{\circ}_{R}(300) = - 628.631$ KJ

Exercice 10

La combustion complète d'une mole de CH_3-CO-CH_3 dégage 1790 J à T_0 = 298 K, selon la réaction suivante :

$C_3H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

1 - Equilibrer la réaction.

2- Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acétone (ΔH°_{f}) à T_0 = 298 K.

3- Calculer l'enthalpie de combustion (ΔH_{comb}) à T_1 = 320 K.

4- Calculer l'énergie de liaison ΔH_L(O-H) dans la molécule d'eau gazeux $(H_2O)_g$.

Données : $\Delta H_v(H_2O)_l$ = 44 KJ/mol, $T_v(C_3H_6O)_l$ = 329 K

A 298 K on a :

Molécule	CO_2(g)	H_2O(l)	O_2 (g)	C_3H_6O(l)
ΔH°_{f}(KJ/mol)	-393.50	-285.53	0	-
c_P(J.mol^{-1}.K^{-1})	37.20	75.40	29.37	125.50

Liaison	H-H	O=O
ΔH°_{d}(KJ/mol)	436	497

Solution

1- Equilibrer la réaction

$C_3H_6O(l) + 4\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^\circ_{comb}} 3CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$. $T_0 = 298$ K

2-Calcul de l'enthalpie standard de formation de $C_3H_6O(l)$

D'après la loi de Hess on a :

$\Delta H^\circ_{comb} = 3\Delta H^\circ_f(CO_2)_g + 3\Delta H^\circ_f(H_2O)_l - \Delta H^\circ_f(C_3H_6O)_l$. Avec: $\Delta H^\circ_f(O_2)_g = 0$

D'où : $\Delta H^\circ_f(C_3H_6O)_l = 3\Delta H^\circ_f(CO_2)_g + 3\Delta H^\circ_f(H_2O)_l - \Delta H^\circ_{comb}$

$\Delta H^\circ_f(C_3H_6O)_l = 3(-393.50) + 3(-285.53) - (-1790) = -247.09$

Donc: $\Delta H^\circ_f(C_3H_6O)_l = -247.09$ KJ/mol

3-Calcul de l'enthalpie de la combustion à $T_1 = 320$ K (pas de changement d'état)

$\Delta H^\circ_{R,320} = \Delta H^\circ_{298} + \int \Delta C_P dT = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_P(T_1 - T_0)$ (loi de Kirshoff).

Avec : $\Delta C_P = 3c_P(CO_2)_g + 3c_P(H_2O)_l - c_P(C_3H_6O)_l - 4c_P(O_2)_g$

$\Delta C_P = 3(37.20) + 3(75.40) - 125.50 - 4(29.37) = 94.82$ J/K

$\Delta H^\circ_{R,320} = -1790 + 94.8210^{-3}(320 - 298) = -1768$

Donc : $\Delta H^\circ_{R,320} = -1768$ KJ

4- Calcul de l'enthalpie de la liaison (O-H) dans la molécule d'eau gazeux $(H_2O)_g$

$$\begin{tikzcd}
H_2(g) \arrow[d, "\Delta H_d(H-H)"'] & + & \frac{1}{2}O_2(g) \arrow[d, "\frac{1}{2}\Delta H_d(O=O)"'] \arrow[r, "\Delta H_f^\circ"] & H_2O(l) \\
2H(g) & + & O(g) \arrow[r, "2\Delta H_L^\circ(O-H)"] & H_2O(g) \arrow[u, "-\Delta H_V^\circ"']
\end{tikzcd}$$

D'après le cycle on a :

$\Delta H^\circ_f(H_2O)_l = \Delta H_d(H-H) + \frac{1}{2}\Delta H_d(O=O) + 2\Delta H^\circ_L(O-H) - \Delta H^\circ_v$

$\Delta H^\circ_L(O-H) = \frac{1}{2}[\Delta H^\circ_f(H_2O)_l - \Delta H_d(H-H) - \frac{1}{2}\Delta H{:}\ d(O=O) + \Delta H^\circ_v]$

$\Delta H^\circ_L(O-H) = \frac{1}{2}[-285.53 - 436 - \frac{1}{2}(497) + 44] = -463$

Donc : $\Delta H^\circ_L(O-H) = -463$ KJ/mol.

Exercice 11

Le propène-2-al (CH_2=CH-CHO) de formule brute C_3H_4O est liquide dans les conditions standards.

1- Ecrire et équilibrer la réaction de combustion de C_3H_4O(l) à T_0 = 298 K en précisant l'état physique des réactifs et des produits.

2- Calculer l'enthalpie standard de formation de C_3H_4O(l) à partir de la réaction de combustion. $\Delta H^{\circ}_{comb}(C_3H_4O)_l$ = -1628.53 KJ/mol.

3- En déduire la chaleur de la réaction à volume constant à T_0 = 298 K.

4- Calculer l'enthalpie de cette réaction à T_1 = 343 K, sachant que C_3H_4O(l) ne change pas d'état physique à cette température.

5- Si l'enthalpie de formation de C_3H_4O(l) calculée à partir des énergies de liaison et de sublimation du carbone est de -94.88 KJ/mol. Calculer l'énergie de la liaison C=O dans la molécule C_3H_4O(l)

Données : $\Delta H^{\circ}_{v}(C_3H_4O)_l$ = 20.9 KJ/mol, $\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s$ = 717.7 KJ/mol, R = 8.31 $JK^{-1}mol^{-1}$,

Molécule	C_3H_4O (l)	CO_2(g)	H_2O(l)	O_2(g)
ΔH^0_f(KJ/mol)	?	-392.92	-285.91	0
c_p(J/mol.K)	120.50	37.1	75.2	29.4

Liaison	H-H	C-C	O=O	C=C	C-H	C=O
ΔH^0_d(KJ/mol)	434.72	346.94	494.91	614.46	413.82	?

Solution

1- La réaction de combustion de C_3H_4O(l)

$$C_3H_4O(l) + \frac{7}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_{comb}} 3CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

2- Calcul de l'enthalpie standard de formation de C_3H_4O(l) à partir de la réaction de combustion

On a: $\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_{comb} = \sum \nu_i \Delta H^{\circ}_f$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^{\circ}_f$(réactifs).

$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_{comb} = 3\Delta H^{\circ}_f(CO_2)_g + 2\Delta H^{\circ}_f(H_2O)_l - \frac{7}{2}\Delta H^{\circ}_f(O_2)_g - \Delta H^{\circ}_f(C_3H_4O)_l$. Avec $\Delta H^{\circ}_f(O_2) = 0$

Donc : $\Delta H_f^\circ(C_3H_4O)_l = 3\Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 2\Delta H_f^\circ(H_2O)_l - \Delta H_{comb}^\circ$

$\Delta H_f^\circ(C_3H_4O(l)) = 3(-392.92) + 2(-285.91) + 1628.53 = -122.05$

Donc : $\Delta H_f^0(C_3H_4O(l)) = -122.05$ KJ/mol

3- Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant

On a : $Q_V = Q_P - RT\Delta n$. Avec :

$Q_P = \Delta H_R^\circ(T_0)$ et $\Delta n = \sum n(\text{produits})_g - \sum n(\text{réactifs})_g$

$\Delta n = 3 - \frac{7}{2} = -0.5$ mol

D'où : $Q_V = -1628.53 - 8.31(298)(-0.5).10^{-3} = -1627.29$

Donc : $Q_V = -1627.29$ KJ/mol

4- Calcul de l'enthalpie de la réaction à 343 K

$T_0 = 25$ °C	$C_3H_4O(l) + \frac{7}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_R^\circ(T_1)} 3CO_2(g) + 2H_2O(l)$
$T_1 = 70$°C	$C_3H_4O(l) + \frac{7}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_R^\circ(T_2)} 3CO_2(g) + 2H_2O(l)$

D'après la loi de Kirchoff on a :

$\Delta H_R^\circ(T_1) = \Delta H_R^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_P \, dT$

$\Delta H_R^\circ(343) = \Delta H_R^\circ(298) + \Delta C_P(343 - 298)$. Avec :

$\Delta C_P = 3c_P(CO_2)_g + 2c_P(H_2O)_l - c_P(C_3H_4O)l - \frac{7}{2}c_P(O_2)_g$

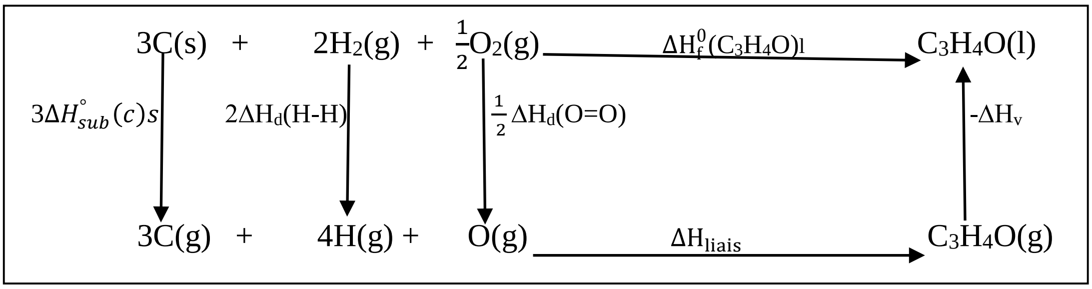
$\Delta C_P = 3(37.1) + 2(75.2) - 120.50 - \frac{7}{2}(29.4)$

$\Delta C_P = 38.3$ J/K

D'où : $\Delta H_R^\circ(343) = -1628.53 + 38.3\text{x}10^{-3}(343 - 298)$

$\Delta H_R^\circ(343) = -1626.80$ KJ

5- Calcule de l'énergie de la liaison C=O dans la molécule $C_3H_4O(l)$



D'après le cycle on a :

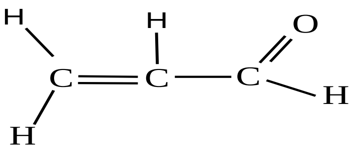
$\Delta H_f^0(C_3H_4O)_l = 3\Delta H^\circ_{sub} + 2\Delta H_d(H\text{-}H) + \frac{1}{2}\Delta H_d(O{=}O) + \Delta H_{liais} - \Delta H_v(C_3H_4O)_l$

Donc : $\Delta H_{liais} = \Delta H_f^0(C_3H_4O)_l - 3\Delta H^\circ_{sub} - 2\Delta H_d(H\text{-}H) - \frac{1}{2}\Delta H_d(O{=}O) + \Delta H_v(C_3H_4O)_l$

$\Delta H_{liais} = -94.88 - 3(717.7) - 2(434.72) - \frac{1}{2}(494.91) + 20.9 = -3343.97$

Donc : $\Delta H_{liais} = -3343.97$ KJ/mol

Sachant que la formule développée de la molécule C_3H_4O est :



Donc : $\Delta H_{liais} = 4\Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(C-C)} + \Delta H_{(C=C)} + \Delta H_{(C=O)}$

D'où : $\Delta H_{(C=O)} = \Delta H_{liais} - 4\Delta H_{(C-H)} - \Delta H_{(C-C)} - \Delta H_{(C=C)}$

$\Delta H_{(C=O)} = -3343.97 - 4(-413.82) -(-346.94) - (-614.46) = -727.30$

Donc : $\Delta H_{(C=O)} = -727.30$ KJ/mol

Exercice 12

L'éthanol C_2H_5OH est liquide à $T_0 = 298$ K

1- Ecrire la réaction de combustion de l'éthanol liquide à $T_0 = 298$ K.

2- Calculer la chaleur dégagée par cette réaction ΔH°_R à T_0.

3- Calculer la chaleur dégagée par cette réaction ΔH°_R à $T_1 = 343$K.

4- En vous servant de ΔH°_f de $CO_2(g)$, calculer l'enthalpie de sublimation ΔH°_{Sub} du carbone.

Données à 298 K : ΔH°_d(O=O) = 498 KJ/mol, ΔH°_dC=O) = 803.5 KJ/mol

Molécule	CO_2(g)	H_2O(l)	O_2 (g)	C_2H_5O(l)
ΔH°_f(KJ/mol)	-393	-286	0	-277
c_P($J.mol^{-1}K^{-1}$)	37.10	75.20	29.4	111

Solution

1- la réaction de combustion

C_2H_5OH (l) + $3O_2$(g) $\xrightarrow{\Delta H^\circ_{comb}}$ $2CO_2$(g) + $3H_2O$(l) à T_0 = 25 °C

2- Calcul de la chaleur dégagée par la réaction ΔH°_R à T_0 = 298 K

D'apré la loi de Hess on a :

$\Delta H^\circ_{comb} = 2\Delta H^\circ_f(CO_2)_g + 3\Delta H^\circ_f(H_2O)_l - \Delta H^\circ_f(C_2H_5OH)_l$

$\Delta H^\circ_{comb} = 2(-393) + 3(-286) + 277$

$\Delta H^\circ_{comb} = -1367$ KJ

3- Calculer de la chaleur dégagée par la réaction ΔH°_R à T_1 = 343K

T_0 = 25 °C C_2H_5OH (l) + $3O_2$(g) $\xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_0)}$ $2CO_2$(g) + $3H_2O$(l)

T_1 = 70°C C_2H_5OH (l) + $3O_2$(g) $\xrightarrow{\Delta H^\circ_R(T_1)}$

D'après la loi de Kirchoff on a :

$\Delta H^\circ_R(T_1) = \Delta H^\circ_R(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_P \, dT$

$\Delta H^\circ_R(343) = \Delta H^\circ_R(298) + \Delta C_P(T_1 - T_0)$. Avec :

$\Delta C_P = 2c_P(CO_2)_g + 3c_P(H_2O)_l - c_P(C_2H_5OH)l - 3c_P(O_2)_g$

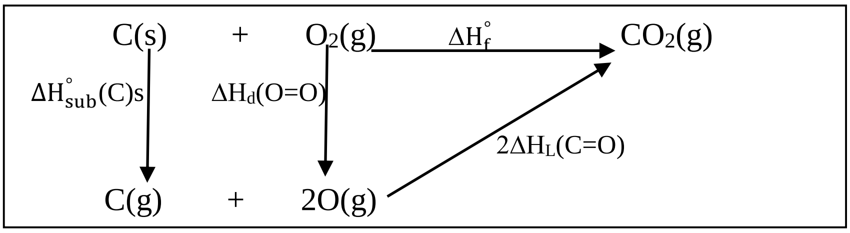
$\Delta C_P = 2(37.1) + 3(75.2) - 111 - 3(29.4) = 100.6$

Donc: $\Delta C_P = 100.6$ J/K

D'où : $\Delta H^\circ_R(343) = -1367 + 100.6X10^{-3}(343 - 298) = -1362.47$

Donc: $\Delta H^{\circ}_{R}(343) = -1362.47$ KJ

4- Calcul de l'enthalpie de sublimation de carbone $\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s$



On a : $\Delta H^{\circ}_{f}\ (CO_2)_g = \Delta H^{\circ}_{sub}(C) + \Delta H_d(O{=}O) + 2\Delta H_L(C{=}O)$

$\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s = \Delta H^{0}_{f}(CO_2)_g - \Delta H_d(O_2) - 2\Delta H_L(C{=}O)$

$\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s = -393 - 498 - 2(-803.5) = 716$

Donc : $\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s = 716$ KJ/mol

Exercice 13

1- La combustion de l'hydrocarbure saturé C_5H_{12} donne la réaction suivante :

$C_5H_{12}(l) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$. À 298 K

a- Equilibrer la réaction.

b- Calculer l'enthalpie de formation de $(C_5H_{12})_l$ à 298 K, en utilisant les données suivantes :

$\Delta H^{\circ}_{sub}(C)s = 712.27$ KJ/mol, $E_{H\text{-}H} = -435.56$ KJ/mol, $E_{C\text{-}H} = -413.82$ KJ/mol,

$E_{C\text{-}C} = -346.94$ KJ/mol, $\Delta H^{\circ}_{v}(C_5H_{12})_l = 26.33$ KJ/mol à 298 K

2- Calculer la variation d'énergie interne à 298 K de la réaction de combustion de $C_5H_{12}(l)$ en utilisant les réactions suivantes :

$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$. $\Delta H_1 = -392.92$ KJ/mol

$C(s) + 2H_2(g) + 2O_2\ (g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O$. $\Delta H_2 = -963.91$ KJ/mol

Solution

1-a- La réaction de combustion s'écrit :

$C_5H_{12}(l) + 8O_2\ (g) \longrightarrow 5CO_2(g) + 6H_2O(l)$

1-b- Calcul de l'enthalpie de formation de $(C_5H_{12})_l$ à 298 K

$$\begin{tikzcd}
5C(s) \arrow[d, "5\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s"] & + & 6H_2(g) \arrow[r, "\Delta H^{\circ}_f"] \arrow[d, "6\Delta H^{\circ}_d\,(H\text{-}H)"] & C_5H_{12}(l) \\
5C(g) & + & 12H(g) \arrow[r, "\Delta H_{liais}"] & C_5H_{12}(g) \arrow[u, "-\Delta H_v"']
\end{tikzcd}$$

D'après le cycle on a : $\Delta H^{\circ}_f(C_5H_{12})_l = 5\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s + 6\Delta H^{\circ}_d(H\text{-}H) + \Delta H_{liais} - \Delta H_v$

Avec : $\Delta H_{liais} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}$

$\Delta H^{\circ}_f(C_5H_{12})_l = 5\Delta H^{\circ}_{sub}(C)_s + 6\Delta H^{\circ}_d(H\text{-}H) + 4E_{C-C} + 12E_{C-H} - \Delta H_v$

Donc : $\Delta H^{\circ}_f(C_5H_{12})_l = 5(712.27) + 6(435.56) + 4(-346.94) + 12(-413.82) - 26.33 = -205.22$

Donc : $\Delta H^{\circ}_f(C_5H_{12})_l = -205.22$ KJ

2- Calcul de la variation d'énergie interne à 298 K de la réaction de combustion de $(C_5H_{12})_l$

On a : $\Delta U^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - RT\Delta n$

-Calcul de l'enthalpie à 298 K de la réaction de combustion de $(C_5H_{12})_l$ en utilisant les réactions suivantes :

$C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_1} CO_2(g)$

$C(s) + 2H_2(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_2} CO_2(g) + 2H_2O$

Donc :

$2C(s) + 2O_2(g) \xrightarrow{2\Delta H_1} 2CO_2(g)$……………..(1)

$3C(s) + 6H_2(g) + 6O_2(g) \xrightarrow{3\Delta H_2} 3CO_2(g) + 6H_2O$………….(2)

La somme des réactions (1) et (2) donne :

$5C(s) + 6H_2(g) + 8O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_R} 5CO_2(g) + 6H_2O(l)$. Avec : $\Delta H^{\circ}_R = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2$

$$\begin{tikzcd}
5C(s) + 6H_2(g) + 8O_2(g) \arrow[rr, "\Delta H^{\circ}_R"] \arrow[dr, "\Delta H^{\circ}_f(C_5H_{12})_l"'] & & 5CO_2(g) + 6H_2O(l) \\
& C_5H_{12}(l) + 8O_2(g) \arrow[ur, "\Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l"'] &
\end{tikzcd}$$

D'après le cycle on a : $\Delta H^{\circ}_{R} = \Delta H^{\circ}_{f}(C_5H_{12})_l + \Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l$

Donc : $\Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = \Delta H^{\circ}_{R} - \Delta H^{\circ}_{f}(C_5H_{12})_l = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H^{\circ}_{f}(C_5H_{12})_l$

$\Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = 2(-392.92) + 3(-963.91) -(-205.22) = -3472.35$

Donc : $\Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = -3472.35$ KJ

On a : $\Delta U^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = \Delta H^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l - RT\Delta n$. Avec : $\Delta n = \sum n(\text{produits})_g - \sum n(\text{réactifs})_g$

$\Delta n = 5 - 8 = -3$ mol

Donc : $\Delta U^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = -3472.35 -8.31x298(-3).10^{-3} = -3464.92$

Donc : $\Delta U^{\circ}_{comb}(C_5H_{12})_l = -3464.92$ KJ

Exercice 14

Calculer l'énergie réticulaire d'un réseau cristallin de NaCl à partir des enthalpies des réactions suivantes :

- Ionisation des éléments :

$Na_{(g)} \longrightarrow Na^+ + é$ ($\Delta H_1 = 118$ Kcal)

$Cl_{(g)} + é \longrightarrow Cl^-$ ($\Delta H_2 = -86$ Kcal)

- Passage des éléments de l'état atomique et gazeux à l'état standard à 298 K :

$Na_{(s)} \longrightarrow Na_{(g)}$ ($\Delta H_{sub} = 26$ Kcal)

$Cl_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{(g)}$ ($\Delta H_{diss} = 58$ kcal)

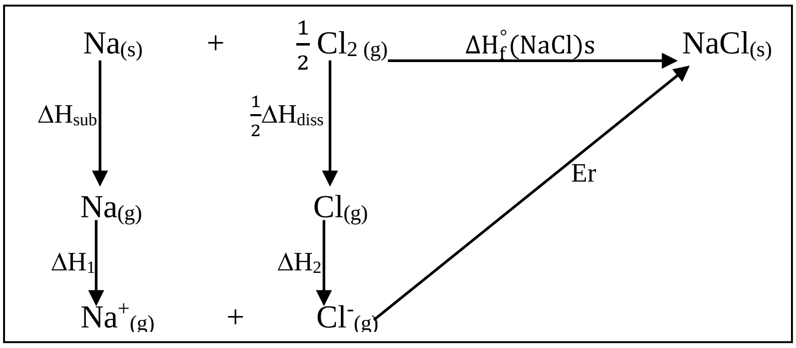
- Formation de NaCl à 298 K

$Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{(g)} \longrightarrow NaCl_{(s)}$ ($\Delta H^{\circ}_{f} = -98$ Kcal)

Solution

-Calcul de l'énergie réticulaire de formation de $NaCl_{(s)}$

$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \xrightarrow{E_r} NaCl_{(s)}$



D'après le cycle on a :

$\Delta H_f^\circ(NaCl)s = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2}\Delta H_{diss} + \Delta H_1 + \Delta H_2 + E_r$

Donc : $E_r = \Delta H_f^\circ(NaCl)s - \Delta H_{sub} - \frac{1}{2}\Delta H_{diss} - \Delta H_1 - \Delta H_2$

$E_r = -98 – 26 - \frac{1}{2}(58) – 118 – (-86) = -185$

Donc: $E_r = -185$ Kcal

I- Enoncé du second principe

Le premier principe de la thermodynamique ne permet pas d'expliquer le transfert spontané de la chaleur du corps chaud vers le corps froid, et la détente irréversible d'un gaz.

- Le second principe stipule qu'un système fermé qui subit une transformation naturelle ne peut plus revenir à son état initial.

- Le système passe d'un état ordonné vers un état désordonné

Pour cela, nous allons introduire une nouvelle fonction « entropie », notée S et exprimée en J/K ou cal/K.

- La fonction entropie mesure le désordre.

II- Entropie d'un système non isolé

Soit un système qui évolue d'un état initial 1 vers l'état final 2. La variation de son entropie est donnée par : $\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\partial Q_{échangée}}{T}$. Avec :

T : température extérieure (température de la source).

$Q_{échangée}$: la quantité de la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur.

- Si la transformation est réversible : $\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_{échangée}}{T}$.

- Si la transformation est irréversible : $\Delta S > \int_1^2 \frac{\partial Q_{échangée}}{T}$.

Toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'augmentation d'entropie ou d'une création d'entropie.

Au cours d'une transformation la variation d'entropie est donnée par :

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{ech} + \Delta S_{crée}$. Avec :

ΔS_{sys} : la variation d'entropie du système,

ΔS_{ech} : la variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur,

$\Delta S_{créee}$: la variation d'entropie créée à l'intérieur du système.

L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux entropies (du système et l'échangé avec le milieu extérieur).

- Si $\Delta S_{créee} = 0$ alors le processus est réversible

- Si $\Delta S_{créee} > 0$ alors le processus est irréversible

III- Expression de l'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation.

Soit n mole de gaz parfait subissant une transformation réversible entre un état initial 1 et un état final 2. La variation de l'entropie est donnée par :

$$dS = n\, c_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

A partir de cette relation :

Transformation isochore

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{nR}{\gamma-1}\ln \frac{T_f}{T_i}$$

Transformation isobare

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln \frac{T_f}{T_i}$$

Transformation isotherme

$$\Delta S = S_f - S_i = nR\ln \frac{V_f}{V_i} = nR\ln \frac{P_i}{P_f}$$

Transformation adiabatique réversible

On a : $\delta Q = 0 \Longrightarrow \Delta S = 0$

IV- Variation d'entropie lors du changement d'état physique

On sait qu'un changement d'état physique d'un corps pur s'effectue à température constante d'où : $\Delta S = \frac{Q}{T}$. Avec :

Q : chaleur de changement d'état physique.

T : température de changement d'état.

V- Variation d'entropie d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante : $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$

La variation d'entropie de la réaction se calcul avec la loi de Hess donnée par :

$\Delta S_T = \sum \nu_i S^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{réactifs})$. Avec :

S° : l'entropie standard (à P = 1 bar)

ν_i : le coefficient stoechiométrique

Si la température est différente de 25 °C, La variation d'entropie de la réaction se calcul avec la loi de Kirchoff donnée par :

$$\Delta S^{\circ}_{T} = \Delta S^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

VI- Machines thermiques

VI-1- Définition

Une machine thermique est un système permettant de convertir le travail en énergie thermique et inversement.

$\Delta U_{cycle} = Q_f + Qc + W = 0 \Longrightarrow Q_f + Qc = -W$

- Pour un cycle réversible on a : $\Delta S_{crée} = 0 \Longrightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$ (égalité de Clausus)

- Pour les cycles irréversibles : $\Delta S_{cycle} = \Delta S_{échangé} + \Delta S_{crée} = 0$

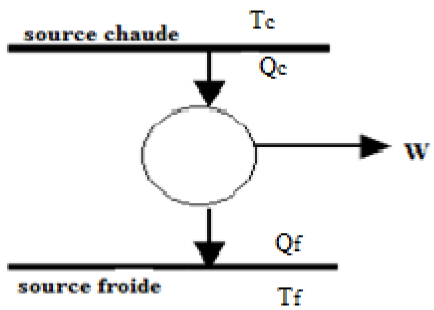
Avec :

$\Delta S_{crée} \geq 0 \Longrightarrow \Delta S_{échangé} \leq 0 \Longrightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$ (inégalité de Clausus)

VI-2- Types de machines

VI-2-1- Machines thermodynamiques (T.D)

Les machines thermodynamiques (T.D) sont des machines thermiques produisant du travail, dite machines motrices. Ce sont des machines thermiques qui transforment une partie de la quantité de chaleur prélevée d'une source chaude en travail mécanique et le reste sera cédée à la source froide.



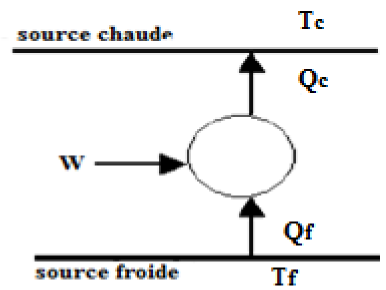
Le rendement d'un moteur thermique est donné par :

$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < 0$

Le rendement de cette machine (T.D) est toujours inférieur à l'unité, puisque la quantité de chaleur prélevée de la source chaude n'est jamais transformée intégralement en travail (énoncé de Kelvin).

VI-2-2- Machines dynamo-thermiques (D.T)

Les machines dynamo-thermiques (D.T) dites machines réceptrices, sont des machines de transfert de chaleur d'une source froide vers une autre chaude avec la nécessité d'avoir un travail supplémentaire pour assurer ce transfert.



Ces machines sont caractérisées par l'efficacité (coefficient de performance) qui peut être supérieur à 1 et donné par :

$e = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_f + Q_c} > 1$

VII- Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur fonctionnant entre deux sources de chaleur, constitué de quatre processus réversibles.

-détente isotherme (avec apport de chaleur).

-détente adiabatique.

-compression isotherme (avec refroidissement).

-compression adiabatique.

VIII- Enoncé du troisième principe de la thermodynamique

Au zéro absolu l'entropie des corps purs (parfaitement cristallisés) est nulle.

A T = 0 K tous les constituants de n'importe quel système sont solides.

Exercices et solutions

Exercice 1

Un bloc de glace de masse égale à 10 Kg à la température T_1 = 263 K est plongé dans un réservoir d'eau dont la température est égale à T_2 = 288 K.

1- Calculer la variation d'entropie de la glace ΔS_{glace}.

2- Calculer la variation d'entropie du réservoir $\Delta S_{résv}$.

3- Calculer la variation d'entropie de l'univers. Conclure.

Données : $c_{P(H_2O)l}$ = 4.18 J.g^{-1}K^{-1},$c_{P(H_2O)s}$ = 2.09 J.g^{-1}K^{-1}, L_f $(H_2O)_s$ = 334 J.g^{-1},

T_f $(H_2O)s$ = 273 K

Solution

1-Calcul de la variation d'entropie de la glace (système)

$$\underset{T_1 = 263K}{H_2O(S)} \xrightarrow{Q_1} \underset{T_f = 273\ K}{H_2O(S)} \xrightarrow{Q_2} \underset{T_f}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_3} \underset{T_2 = 288\ K}{H_2O(l)}$$

$\Delta S_{glace} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. Avec : $Q_{rev} = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$\Delta S_{glace} = \int_{T_1}^{T_f} mc_{P(H_2O)s} \frac{dT}{T} + m\frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_2} mc_{P(H_2O)l} \frac{dT}{T}$

Donc : $\Delta S_{glace} = mc_{P(H_2O)s} \ln\frac{T_f}{T_1} + \frac{mL_f}{T_f} + mc_{P(H_2O)l} \ln\frac{T_2}{T_f}$

$\Delta S_{glace} = 10^4 x2.09 \ln\frac{273}{263} + \frac{10^4\ X334}{273} + 10^4\ x\ 4.18 \ln\frac{288}{273} = 15250.2$

Donc : ΔS_{glace} = 15250.2 J/K = 15.25 KJ/K

2- Calcul de la variation d'entropie du réservoir (source ou milieu extérieur)

$\Delta S_{résv} = -\frac{1}{T_2}\int \delta Q_{rev}$. Avec : $\int \delta Q_{rev} = \int_{T_1}^{T_f} mc_{P(H_2O)s}dT + mL_f + \int_{T_f}^{T_2} mc_{P(H_2O)l}dT$

$Q_{rev} = mc_{P(H_2O)s}(T_f - T_1) + mL_f + m\,c_{P(H_2O)l}(T_2 - T_f)$

$Q_{rev} = 10^4 x2.09(273 - 263) + 10^4 x334 + 10^4 x\ 4.18(288 - 273) = 4176.10^3$

Donc: $Q_{rev} = 4176\ .10^3$ J = 4176 KJ

Donc : $\Delta S_{résv} = -\frac{4176000}{288} = -14500$

Donc : $\Delta S_{résv}$ = -14500 J/K = -14.5 KJ/K

3- Calcul de la variation d'entropie de l'univers (entropie créée)

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E} = \Delta S_{glace} + \Delta S_{résv}$

$\Delta S_{créée} = 15.25 – 14.5 = 0.75$

Donc : $\Delta S_{créée}$ = 0.75 KJ/K > 0 $\Longrightarrow$ la transformation est irréversible (le désordre augmenté)

Exercice 2

On plonge dans un bain thermostat, à la température égale à T_1 = - 8 °C, une masse d'eau égale à 15 Kg à la température égale à T_2 = 18 °C.

1- Calculer la quantité de chaleur cédée par l'eau.

2- Calculer la variation d'entropie de l'eau.

3- La transformation est-elle réversible ou irréversible ?

Données : $c_{P(H_2O)l}$ = 1 cal .g^{-1}K^{-1}, $c_{P(H_2O)s}$= 0.5 cal.g^{-1}K^{-1}, L_f $(H_2O)_s$ = 80 cal.g^{-1}, T_f = 0 °C

Solution

1- Calcul de la quantité de chaleur cédée par l'eau

$$\underset{T_2 = 8°C}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_1} \underset{T_f = 0°C}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_2} \underset{T_f = 0°C}{H_2O(s)} \xrightarrow{Q_3} \underset{T_1 = -8°C}{H_2O(s)}$$

On a : $Q_{eau} = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$Q_{eau} = m\, c_{P(H_2O)l}(T_f – T_2) - mL_f + mc_{P(H_2O)s}(T_1 – T_f)$

$Q_{eau} = 15.10^3x1(273 – 291) - 15.10^3x80 +15.10^3x0.5(265 - 273)$

$Q_{eau} = -1530.10^3$

Donc : $Q_{eau} = -1530.10^3$ cal

Donc la chaleur cédée par l'eau est 1530.10^3 cal

2- Calcul de la variation d'entropie de l'eau

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{eau} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$\Delta S_{eau} = \int_{2}^{T_f} mc_{P(H_2O)l} \frac{dT}{T}$ - $m\frac{L_f}{T_f}$ + $\int_{T_f}^{T_1} mc_{P(H_2O)s} \frac{dT}{T}$

$\Delta S_{eau} = mc_{P(H_2O)l} \ln\frac{T_f}{T_2}$ - $\frac{mL_f}{T_f}$ + $mc_{P(H_2O)s} \ln\frac{T_1}{T_f}$

$\Delta S_{eau} = 15.10^3 x1 \ln\frac{273}{291} - \frac{15.10^3 \text{ x } 80}{273} + 15.10^3 x0.5 \ln\frac{265}{273} = -5576.44$

Donc : ΔS_{eau} = -5576.44 cal/K

-Calcul de la variation d'entropie du réservoirΔS_1

$\Delta S_1 = -\frac{Q_{eau}}{T_{ext}} = -\frac{Q_{eau}}{T_1}$

$\Delta S_1 = \frac{1530.10^3}{265} = 5773.59$

ΔS_1 = 5773.59 cal/K

3- Calcul de la variation d'entropie de l'univers

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E} = \Delta S_{eau} + \Delta S_1$

$\Delta S_{créée}$ = -5576.44 +5773.59 = 197.15

Donc : $\Delta S_{créée}$ = 197.15 cal/K > 0, donc la transformation est irréversible

Exercice 3

On introduit dans un lac, de température constante T_1 = 7 °C, un morceau de fer de masse

m_{Fe} de 1000 g et de chaleur spécifique $c_{P(Fe)}$ à la température T_{Fe} égale à 77 °C

1- Calculer la variation d'entropie du fer.

2- Calculer la variation d'entropie du milieu extérieur.

3- Calculer la variation d'entropie créée. Conclure

Données : $c_{P(Fe)}$ = 0.11 cal.g^{-1}K^{-1}

Solution

1- Calcul de la variation d'entropie du fer (système)

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{Fe} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$\Delta S_{Fe} = \int_{T_{Fe}}^{T_{ext}} mc_{P(Fe)} \frac{dT}{T}$

$\Delta S_{Fe} = m_{Fe}c_{P(Fe)} \ln\frac{T_{ext}}{T_{Fe}} = m_{Fe}c_{P(Fe)} \ln\frac{T_1}{T_{Fe}}$

$\Delta S_{Fe} = 10^3 x0.11 \ln\frac{280}{350} = -24.54$

Donc: $\Delta S_{Fe} = -24.54$ cal/K

2- Calcul de la variation d'entropie du milieu extérieur

$\Delta S_{M.E} = -\frac{Q_{sys}}{T_{ext}} = -\frac{m_{Fe}c_{P(Fe)}(T_{ext} - T_{Fe})}{T_{ext}}$

$\Delta S_{M.E} = -\frac{10^3 x\ 0.11(280 - 350)}{280} = 27.5$

Donc: $\Delta S_{M.E} = 27.5$ cal/K

3- Calcul de la variation d'entropie créée

On a: $\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E} = \Delta S_{Fe} + \Delta S_{M.E}$

$\Delta S_{créée} = -24.54 + 27.5 = 2.96$

Donc : $\Delta S_{créée} = 2.96$ cal/K

Conclusion : $\Delta S_{créée} > 0$, donc la transformation est irréversible.

Exercice 4

On considère 2 moles d'eau à 20 °C dans une ampoule scellée indéformable. On plonge cette ampoule dans un bain thermostat maintenu à la température constante de -10 °C.

1- Calculer la quantité de chaleur cédée par l'eau au thermostat.

2- Quelle est la variation d'entropie de l'eau.

3- Quelle est la variation d'entropie du thermostat.

4- Le processus est-il réversible ou irréversible ?

Données : $c_{P(H_2O)l} = 75.3$ J K^{-1}mol^{-1}, $c_{P(H_2O)s} = 37.7$ J K^{-1}mol^{-1}, L_f $(H_2O)s = 6012$ J/mol

Solution

1- Calcul de la quantité de chaleur cédée par l'eau au thermostat

$$H_2O(l) \xrightarrow{Q_1} H_2O(l) \xrightarrow{Q_2} H_2O(s) \xrightarrow{Q_3} H_2O(s)$$

$T_1 = 20$ °C $\quad T_f = 0$ °C $\quad T_f = 0$ °C $\quad T_2 = -10$ °C

On a : $Q_{eau} = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$Q_{eau} = nc_{P(H_2O)l}\,(T_f - T_1) - nL_f + nc_{P(H_2O)s}(T_2 - T_f)$

$Q_{eau} = 2x75.3(0 - 20) - 2x6012 + 2x37.7(-10 - 0) = -15790$

$Q_{eau} = -15790$ J

2- Calcul de la variation d'entropie de l'eau

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{eau} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$\Delta S_{eau} = \int_{T_1}^{T_f} nc_{P(H_2O)l}\frac{dT}{T} - n\frac{L_f}{T_f} + \int_{T_{fus}}^{T_2} nc_{P(H_2O)s}\frac{dT}{T}$

$\Delta S_{eau} = n\,c_{P(H_2O)l}\ln\frac{T_f}{T_1} - \frac{nL_f}{T_f} + nc_{P(H_2O)s}\ \ln\frac{T_2}{T_f}$

$\Delta S_{eau} = 2x75.3\ \ln\frac{273}{293} - \frac{2x6012}{273} + 2\ x37.7\ \ln\frac{263}{273} = -57.50$

$\Delta S_{eau} = -57.50$ J/K

3- Calcul de la variation d'entropie du thermostat

$\Delta S_{therm} = -\frac{Q_{eau}}{T_{therm}}$

$\Delta S_{therm} = \frac{15790}{263} = 60.03$ J/K

4- Calcul de la variation d'entropie de l'univers

$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E} = \Delta S_{eau} + \Delta S_{therm}$

$\Delta S_{univers} = -57.50 + 60.03 = 2.53$

$\Delta S_{univers} = 2.53$ J/K > 0, donc la transformation est irréversible.

Exercice 5

Une quantité d'argent liquide de masse m_1 portée à la température T_1 =1000 °C est refroidit jusqu'à une température T_2 de 30 °C, ce qui provoque sa solidification et un dégagement d'une quantité de chaleur égale à 166.102 KJ.

1- Calculer la masse m_1 d'argent utilisée.

2- Calculer la variation d'entropie de l'argent ΔS_{sys} au cours de cette transformation.

3- Si ce refroidissement se fait au contact de l'air extérieur à $T_{extérieur}$ = 30 °C. Calculer la variation d'entropie du milieu extérieur ΔS_{ME}

4- Déduire l'entropie créée $\Delta S_{créée}$. Conclure.

Données : $T_{f\,(Ag)s}$ = 962 °C, $c_{P(Ag)l}$ = 310 J $K^{-1}Kg^{-1}$, $c_{P(Ag)s}$ = 232 J $K^{-1}Kg^{-1}$,

$L_f\,(Ag)_s$ = 104.2 KJ/Kg

Solution

1-Calcul de la masse d'argent utilisée

Au contact du milieu extérieur l'argent liquide se solidifier donc sa température passe de 1273 K (état liquide) à 303 K (état solide).

$$\underset{T_1 = 1000\ °C}{Ag(l)} \xrightarrow{Q_1} \underset{T_f = 962\ °C}{Ag(l)} \xrightarrow{Q_2} \underset{T_f = 962\ °C}{Ag(s)} \xrightarrow{Q_3} \underset{T_2 = 30\ °C}{Ag(s)}$$

La quantité de chaleur cédée par l'argent au milieu extérieur est :

$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$Q = m_1 c_{P(Ag)l}(T_f - T_1) - m_1 L_f + m_1 c_{P(Ag)l}(T_2 - T_f)$

$Q = m_1[c_{P(Ag)l}(T_f - T_1) - L_f + c_{P(Ag)s}(T_2 - T_f)]$

Donc : $m_1 = \dfrac{Q}{c_{P(Ag)l}[(T_f - T_1) - L_f + C_{P(Ag)s}(T_2 - T_f)]}$

$m_1 = \dfrac{-166.102.10^3}{[310(962 - 1000) - 104.2.10^3 + 232(30 - 962)]} = 0.5$

Donc : m_1= 0.5 Kg

2- Calcul de la variation d'entropie de l'argent ΔS_{sys}

$\Delta S_{sys} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$\Delta S_{sys} = \int_{T_1}^{T_f} m_1 c_{P(Ag)l}\frac{dT}{T} - m_1\frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_2} m_1 c_{P(Ag)s}\frac{dT}{T}$

$\Delta S_{sys} = m_1[c_{P(Ag)l}\ln\frac{T_f}{T_1} - \frac{L_f}{T_f} + c_{P(Ag)s}\ln\frac{T_2}{T_f}]$

$\Delta S_{sys} = 0.5\,[310 \ln \frac{1235}{1273} - \frac{104200}{1235} + 232 \ln\frac{303}{1235}] = -209.874$

Donc : $\Delta S_{sys} = -209.874$ J/K

3- Calcul de la variation d'entropie du milieu extérieur

$\Delta S_{M.E} = - \frac{Q}{T_{ext}}$

$\Delta S_{M.E} = \frac{166102}{303} = 548.19$

Donc : $\Delta S_{M.E} = 548.19$ J/K

4- Calcul d'entropie créée

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{système} + \Delta S_{M.E}$

$\Delta S_{créée} = -209.874 + 548.19 = 338.32$

Donc : $\Delta S_{créée} = 338.32$ J/K > 0, donc la transformation est irréversible

Exercice 6

On plonge une masse m_1 de 4.5 Kg de glace à -10 °C dans un récipient isolé thermiquement contenant une masse m_2 de 45 Kg d'eau à T_2 = 30 °C. La glace fond totalement et l'eau est refroidie jusqu' à une température d'équilibre T_{eq}.

Sachant qu'on néglige la capacité calorifique du récipient. Calculer :

1- La température d'équilibre T_{eq}.

2- La variation d'entropie de la glace (ΔS_1).

3- La variation d'entropie de l'eau (ΔS_2).

4- Le processus est-il réversible ou irréversible ?

Données : $c_{P(H_2O)l}$ = 1 cal g^{-}1.K^{-1}, $c_{P(H_2O)s}$= 0.5 cal g^{-}1.K^{-1}, $L_f\,(H_2O)_s$ = 80 cal/g

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre T_{eq}

Soient :

Q_1 : la chaleur reçue par la glace (m_1, T_1).

Q_2 : la chaleur cédée par l'eau (m_2, T_2).

$$\underset{T_1 = 263K}{H_2O(S)} \xrightarrow{Q} \underset{T_f = 273\ K}{H_2O(S)} \xrightarrow{Q'} \underset{T_f}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q''} \underset{T_{eq}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{T_2 = 303\ K}{H_2O(l)} \xrightarrow{Q_2} \underset{T_{eq}}{H_2O(l)}$$

On a : $\sum Q_i = 0$ (système isolé)

$Q_1 + Q_2 = 0$. Avec :

$Q_1 = Q + Q' + Q''$

Donc : $Q + Q' + Q'' + Q_2 = 0$

$$m_1\, c_{P(H_2O)s}(T_f - T_1) + m_1\, L_f + m_1\, c_{P(H_2O)l}(T_{eq} - T_f) + m_2 c_{P(H_2O)l}(T_{eq} - T_2) = 0$$

$$T_{eql}(m_1 + m_2)\, c_{P(H_2O)l} = m_1 c_{P(H_2O)s}(T_1 - T_f) - m_1 L_f + m_1 c_{P(H_2O)l} T_f + m_2 c_{P(H_2O)l} T_2$$

Donc : $T_{eq} = \dfrac{m_1 c_{P(H_2O)s}(T_1 - T_f) - m_1 L_f + m_1 c_{P(H_2O)l} T_f + m_2 c_{P(H_2O)l} T_2}{(m_1 + m_2) c_{P(H_2O)l}}$

$$T_{eq} = \frac{4500\times0.5\times(263-273) - 4500\times80 + 4500\times1\times273 + 45000\times1\times303}{(4500+45000)\times1} = 292.54$$

Donc : $T_{eq} = 292.54\ K = 19.54\ °C$

2- Calcul de l'entropie de la glace (ΔS_1)

On a : $\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$\Delta S_1 = m_1 c_{P(H_2O)s} \ln\frac{T_f}{T_1} + \frac{m_1 L_f}{T_f} + m_1 c_{P(H_2O)l} \ln\frac{T_{eq}}{T_f}$$

$$\Delta S_1 = 4500x0.5 \ln\frac{273}{263} + \frac{4500x80}{273} + 4500x1 \ln\frac{292.54}{273} = 1713.72$$

Donc: $\Delta S_1 = 1713.72$ cal/K

3- Calcul de l'entropie de l'eau (ΔS_2)

On a : $\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$\Delta S_2 = m_2 c_{P(H_2O)l} \ln\frac{T_{eq}}{T_2}$$

$$\Delta S_2 = 45000x1\ln\frac{292.54}{303} = -1580.91$$

Donc : ΔS_2 = -1580.91 cal/K

3- Pour déterminer la nature de ce processus il faut calculer la variation d'entropie créée

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E}$

On a : $\Delta S_{ME} = 0$, car le récipient est isolé donc :

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$\Delta S_{créée} = 1713.72 – 1580.91 = 132.81$

Donc : $\Delta S_{créée}$ = 132.81 cal/K > 0 $\Longrightarrow$ la transformation est irréversible.

Exercice 7

On mélange dans un récipient isolé un morceau de fer d'une masse m_1 de 200 g à la température 60 °C avec une masse d'eau m_2 de 500 g à la température T_2 de 25 °C.

1- Calculer la température d'équilibre T_{eq}

2- Calculer la variation d'entropie du système ainsi formé.

3- Déduire l'entropie créée. Conclure

Données : $c_{P(Fe)s}$= 0.46 J $g^{-1}K^{-1}$, $c_{P(H_2O)l}$ = 4.18 J $g^{-1}K^{-1}$

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre (T_{eq})

m_1 = 200 g, T_1 = 60 ˚C

m_2(eau) = 500 g, T_2 = 25 ˚C

Soient :

Q_{Fe} : la chaleur cédée par le fer.

Q_{eau} : la chaleur reçue par l'eau.

Le récipient est isolé donc : $\sum Q_i = 0$

$Q_{Fe} + Q_{eau} = 0$

Donc :

$m_1 c_{P(Fe)s} (T_{eq} - T_1) + m_2 c_{P(H_2O)l} (T_{eq} - T_2) = 0$

$$T_{eq} = \frac{m_1 c_{P(Fe)s} T_1 + m_2 c_{P(H_2O)l} T_2}{m_1 c_{P(Fe)s} + m_2 c_{P(H_2O)l}}$$

$$T_{eq} = \frac{200X0.46X60 + 500X4.18X25}{200X0.46 + 500X4.18} = 26.47$$

$T_{eq} = 26.47$ °C

2- Calcul de la variation d'entropie du système formé

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{Fe} + \Delta S_{eau}$

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

Donc :

$$\Delta S_{sys} = m_1 c_{P(Fe)s} \ln\frac{T_{eq}}{T_1} + m_2 c_{P(H_2O)l} \ln\frac{T_{eq}}{T_2}$$

$$\Delta S_{sys} = 200x0.46 \ln\frac{299.47}{333} + 500\ x4.18 \ln\frac{299.47}{298} = 0.52$$

Donc: $\Delta S_{sys} = 0.52$ J/K

3- Calcul de l'entropie créée

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E}$

$\Delta S_{M.E} = 0$ (récipient isolé)

$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} = 0.52 \text{ J/K} > 0 \Longrightarrow$ la transformation est irréversible

Exercice 8

Un calorimètre de capacité thermique C_{cal} de 150 J/K, contient initialement une masse m_1 égale 200 g de liquide à la température $T_1 = 293$ K, on lui ajoute un bloc de cuivre de masse m_2 de 250 g à la température T_2 égale 353 K.

1-Déterminer la température d'équilibre.

2-Calculer la variation d'entropie du système au cours de cette transformation

3-Déduire $\Delta S_{univers,}$ Conclure

Données : $c_{P(liq)}$= 2.85 $J.g^{-}1.K^{-1}$, $c_{P(Cu)}$= 0.390 $J.g^{-1}.K^{-1}$

Solution

1- Calcul de la température d'équilibre

Soient :

Q_1 : la chaleur reçue par le système 1 (calorimètre + liquide), donc $Q_1 = Q_{cal} + Q_{liq}$

Q_2 : la chaleur cédée par le système 2 (bloc de cuivre)

On a $\sum Qi = 0$ (système adiabatique)

$Q_1 + Q_2 = 0$

Donc : $Q_{cal} + Q_{liq} + Q_{Cu} = 0$

$C_{cal}\,(T_{eq} - T_1) + m_1 c_{P(liq)}(T_{eq} - T_1) + m_2\, c_{P(Cu)}(T_{eq} - T_2) = 0$

$T_{eq}(C_{cal} + m_1 c_{P(liq)} + m_2\, c_{P(Cu)}) = (C_{cal} + m_1 c_{P(liq)})T_1 + m_2\, c_{P(Cu)} T_2$

$$T_{eq} = \frac{(C_{cal} + m_1 c_{P(liq)})T_1 + m_2\, c_{P(Cu)} T_2}{C_{cal} + m_1\, c_{P(liq)} + m_2\, c_{P(Cu)}}$$

$$T_{eq} = \frac{(15\ 0 + 200\times 2.85)293 + 250\times 0.39\times 353}{150 + 200\times 2.85 + 250\times 0.39} = 300.15$$

Donc : $T_{eq} = 300.15$ K

2- Calcul de la variation d'entropie du système

On a: $\Delta S_{sys} = \Delta S_{Cal} + \Delta S_{liq} + \Delta S_{Cu}$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{cal} = C_{cal} \ln \frac{T_{eq}}{T_1}$$

$$\Delta S_{cal} = 150 \ln \frac{300.15}{293} = 3.61 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{liq} = m_1 c_{P(liq)} \ln \frac{T_{eq}}{T_1}$$

$$\Delta S_{liq} = 200\text{x}2.85 \ln \frac{300.15}{293} = 13.74 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{Cu} = m_2\, c_{P(Cu)} \ln \frac{T_{eq}}{T_2}$$

$$\Delta S_{Cu} = 250\text{x}0.39 \ln \frac{300.15}{353} = -15.81 \text{ J/K}$$

D'où : $\Delta S_{sys} = 13.74 + 3.61 - 15.81 = 1.54$

Donc : $\Delta S_{sys} = 1.54$ J/K

3- Calcul de la variation d'entropie de l'univers

$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E}$

$\Delta S_{M.E} = 0$ (système isolé)

Donc : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{sys} = 1.54 > 0$, donc la transformation est irréversible

Exercice 9

Dans un récipient adiabatique contenant initialement m_1 de 30 g de glace et m_2 de 900 g d'eau liquide. L'ensemble eau et glace sont à $T_1 = 273$ K. On ajoute un morceau d'aluminium de masse

$m_{Al} = 200$ g à $T_{Al} = 373$ K.

1- Existe-t-il de la glace à l'état final ? Justifier.

2- Calculer la température d'équilibre T_{eq}.

3- Calculer la variation d'entropie de la glace.

Données : $c_{P(Al)} = 0.90\ J.g^{-1}K^{-1}$, $c_{P(H_2O)l} = 4.18\ J.g^{-1}K^{-1}$, $L_f\ (H_2O)_s = 334.4$ J/g

Solution

1-Calcul de la température d'équilibre

On suppose que : $T_{eq} = 0$ °C

Soit Q_{Al} la chaleur cédée par l'aluminium : $Q_{Al} = m_{Al}c_{P(Al)}(T_{eq} - T_{Al})$

$Q_{Al} = 200x0.90(273 - 373) = -18000$

Donc : $Q_{Al} = -18000$ J

Soit Q_f la chaleur nécessaire pour faire fondre la glace : $Q_f = m_1 L_f$

$Q_f = 30x334.4 = 10032$ J

$|Q_{Al}| > |Q_f| \Longrightarrow$ l'eau est liquide donc $T_{eq} > 0$

-Calcul de T_{eq}

On a : $\sum Qi = 0$ (système adiabatique)

$Q_{Al} + Q_{eau} + Q_f = 0$

$m_{Al}c_{P(Al)}(T_{eq} - T_{Al}) + m_2c_{P(H_2O)l}(T_{eq} - T_1) + m_1 L_f + m_1c_{P(H_2O)l}(T_{eq} - T_1) = 0$

$T_{eq}(m_{Al}c_{P(Al)} + m_2c_{P(H_2O)l} + m_1c_{P(H_2O)l}) = m_{Al}c_{P(Al)}T_{Al} + c_{P(H_2O)l}T_1(m_2 + m_1) - m_1 L_f$

$$T_{eq} = \frac{m_{Al}c_{P(Al)}T_{Al} + (m_2 + m_1)c_{P(H_2O)l}T_1 - m_1L_f}{m_{Al}c_{P(Al)} + (m_2 + m_1)c_{P(H_2O)l}}$$

$$T_{eq} = \frac{200\times0.9\times373+(900+30)\times4.18\times273-30\times334.4}{200\times0.9+(900+30)\times4.18} = 274.95$$

Donc : T_{eq} = 274.95 K = 1.95 °C

2- Calcul de la variation d'entropie de la glace

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{glace} = m_1c_{P(H_2O)l}\ln\frac{T_{eq}}{T_f} + m_1\frac{L_f}{T_f}$$

$$\Delta S_{glace} = 30\text{x}4.18\ \ln\frac{274.95}{273} + 30\text{x}\frac{334.4}{273} = 37.64$$

Donc : ΔS_{glace} = 37.64 J/K

Exercice 10

Calculez la variation d'entropie lors du passage d'une mole de gaz parfait de l'état A à l'état B de manière :

1- Détente isotherme réversible

2- Détente isotherme irréversible

3- Détente adiabatique réversible

4- Détente adiabatique irréversible

Données : P_A= 10 atm ; V_A = 2.5 ℓ ; P_B = 1atm ; R = 2 cal.K^{-1}.mol^{-1} ; $\gamma = \frac{7}{5}$

Solution

1- Détente isotherme réversible

Etat **A** (P_A = 10 atm, V_A = 2.5 ℓ) $\longrightarrow$ Etat **B** (P_B = 1 atm)

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$dU = \delta Q + \delta W = 0 \Longrightarrow \delta Q = -\delta W = +\int PdV = +\int \frac{nRT}{V}dV = nRT\frac{dV}{V}$

Donc :

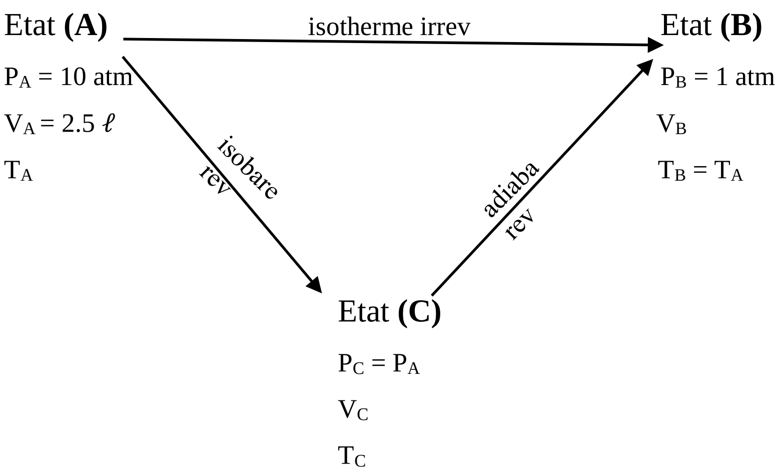
$\Delta S_{A\text{-}B} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{nRT}{T}\frac{dV}{V}$

$\Delta S_{A\text{-}B} = \int_{V_A}^{V_B} nR\frac{dV}{V} = nR\ \ln\frac{V_B}{V_A} = nR\ \ln\frac{P_A}{P_B}$

$\Delta S_{A\text{-}B} = 1x2\ln\frac{10}{1} = 4.605$

Donc : $\Delta S_{A\text{-}B} = 4.605$ cal/K

1- Détente isotherme irréversible : la fonction entropie est une fonction d'état, pour calculer $\Delta S_{A\text{-}B}$ d'une transformation isotherme irréversible il faut choisir un chemin composé de deux transformations réversibles passant par un état intermédiaire (C)



$\Delta S_{A\text{-}B}(irrev) = \Delta S_{A\text{-}C}(rev) + \Delta S_{C\text{-}B}(rev)$

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

-Pour la transformation C-B (trans. adiabatique réversible) on a : $\delta Q_{rev} = 0 \Longrightarrow \Delta S_{C\text{-}B} = 0$

-Pour la transformation A-C (trans. isobare réversible) on a : $\delta Q_{rev} = nc_P dT$

Donc : $\Delta S_{A\text{-}C} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_A}^{T_C} nc_P\frac{dT}{T} = nc_P\ \ln\frac{T_C}{T_A} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln\frac{T_C}{T_A}$

-Calcul de $\frac{T_C}{T_A}$

Pour la transformation C-B (adiabatique réversible) on a : PV^{γ}= constante ou

$P^{1-\gamma}T^{\gamma}$= constante.

Dans notre cas, nous connaissons les pressions mais on ne connait pas les températures donc on utilise la relation $P^{1-\gamma}T^{\gamma}$= constante $\Longrightarrow TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ = constante

Donc : $T_C P_C^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_A P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ car $T_B = T_A$

D'où : $\frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$\frac{T_C}{T_A} = (\frac{1}{10})^{-\frac{2}{7}} = 1.93$

D'où : $\Delta S_{A\text{-}C} = \frac{1\times2\times\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}-1}$ ln 1.93 = 4.605 cal/K

Donc : $\Delta S_{A\text{-}B}$ = 4.605 + 0 = 4.605 cal/K

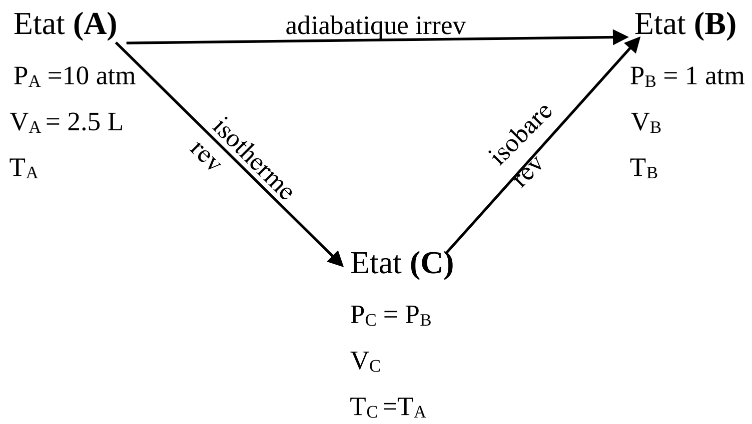
La variation d'entropie ΔS est la même pour les deux chemins (réversible et irréversible), ce qui confirme que S est une fonction d'état et que le calcul de ΔS ne dépend pas du chemin suivi.

3- Détente adiabatique réversible

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

On a : $Q_{rev} = 0 \Longrightarrow \Delta S_{A\text{-}B} = 0$

4- Détente adiabatique irréversible : la fonction entropie est une fonction d'état, pour calculer $\Delta S_{A\text{-}B}$ d'une transformation adiabatique irréversible il faut choisir un chemin composé de deux transformations réversibles passant par un état intermédiaire (C)



$\Delta S_{A\text{-}B}(irrev) = \Delta S_{A\text{-}C}(rev) + \Delta S_{C\text{-}B}(rev)$

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

-pour la transformation A-C (T. isotherme réversible), on a :

$\delta Q_{rev} = - \delta W_{rev} = nRT \frac{dV}{V}$

Donc :

$\Delta S_{A\text{-}C} = \int_{V_A}^{V_C} nR\frac{dV}{V} = nR \ln\frac{V_C}{V_A} = nR \ln\frac{P_A}{P_C}$

On a : $P_C = P_B$ (la transformation B-C est isobare) donc :

$\Delta S_{A\text{-}C} = nR\ln\frac{P_A}{P_B}$

D'où : $\Delta S_{A\text{-}C} = 1x2\ln\frac{10}{1} = 4.605$

Donc : $\Delta S_{A\text{-}C}$ = 4.605 cal/K

-pour la transformation C-B (trans. isobare réversible), on a :

$\delta Q_{rev} = nc_P dT$

Donc : $\Delta S_{C\text{-}B} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_C}^{T_B} nc_P \frac{dT}{T} = nc_P \ln\frac{T_B}{T_C} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln\frac{V_B}{V_C}$. Car $P_C = P_B$ et $c_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

-Calcul de V_B

D'après le premier principe de la thermodynamique on a :

$\Delta U_{A\text{-}B} = W + Q$. Avec : Q = 0. (A-B est une transformation adiabatique)

$nc_V(T_B - T_A) = -P_{ext}(V_B - V_A) = -P_B(V_B - V_A)$

$\frac{nR}{\gamma-1}(T_B - T_A) = -P_BV_B + P_BV_A$

$\frac{nR}{\gamma-1}T_B - \frac{nR}{\gamma-1}T_A = -P_BV_B + P_BV_A$

$\frac{P_BV_B}{\gamma-1} - \frac{P_AV_A}{\gamma-1} = -P_BV_B + P_BV_A \Longrightarrow V_B = \frac{\frac{P_AV_A}{\gamma-1} + P_BV_A}{P_B(\frac{\gamma}{\gamma-1})}$

$$V_B = \frac{\frac{10\times2.5}{\frac{7}{5}-1} + 1\times2.5}{1\times(\frac{\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}-1})} = 18.57$$

Donc : $V_B = 18.57\ \ell$

-Calcul de V_C

On a : $P_AV_A = P_CV_C = P_BV_C$ (la transformation AC est isotherme et BC est isobare)

Donc :

$V_C = \frac{P_AV_A}{P_B} = 25$

Donc : $V_C = 25\ \ell$

On aura donc :

$$\Delta S_{C\text{-}B} = \frac{1\times2\times\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}-1}\ln\frac{18.57}{25} = -2.081$$

Donc: $\Delta S_{C\text{-}B} = -2.081$ cal/K

D'où: $\Delta S_{A\text{-}B}$(adiab. irrev) = 4.605 – 2.081 = 2.52

Donc: $\Delta S_{A\text{-}B}$(adiab. irrev) = 2.52 cal/K

Exercice 11

En prenant certaines précautions, il est possible de maintenir l'eau liquide à -10 °C à l'état de surfusion, lorsque la cristallisation commence, elle est très rapide et irréversible. On considère une mole d'eau liquide surfondue à -10 °C et sous 1 atmosphère.

1- Calculer l'enthalpie molaire de solidification à -10 °C et sous une atmosphère connaissant celle à 0 °C.

2- Calculer l'entropie molaire de solidification à -10 °C.

3- Calculer la variation d'entropie du milieu extérieur à la température -10 °C au cours de cette transformation.

4- Calculer l'entropie créée.

Données : ΔH_{solid} (H_2O) à 0 °C = - 1440 cal/mol ; $c_{P(H_2O)l}$ = 1 cal/K.g, $c_{P(H_2O)s}$ = 0,5 cal/K.g

Solution

1- Calcul de l'enthalpie molaire de solidification à -10 °C

$$\begin{tikzcd}
T_2 = 263\ K & H_2O(l) \arrow[d] \arrow[r, "\Delta H^{\circ}_{solid,263\ K}"] & H_2O(s) \\
T_1 = 273\ K & H_2O(l) \arrow[r, "\Delta H^{\circ}_{solid,273\ K}"] & H_2O(s) \arrow[u]
\end{tikzcd}$$

D'après Kirchoff on a :

$$\Delta H^{\circ}_{R,T_2} = \Delta H^{\circ}_{R,T_1} + \int \Delta c_P\, dT$$

Donc :

$$\Delta H^{\circ}_{(sold,T_2\ )} = \Delta H^{\circ}_{(sold,T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_P dT$$

$\Delta H^{\circ}_{(sold,T_2\ )} = \Delta H^{\circ}_{(sold,T_1)} + \Delta c_P(T_2\text{-}T_1)$. Avec :

$$\Delta c_P = c_{P(H_2O)s} - c_{P(H_2O)l}$$

$$\Delta c_P = 0.5\text{-}1 = \text{-}0.5$$

Donc :

$$\Delta c_P = \text{-}0.5\ cal.K^{-1}.g^{-1} = \text{-}9\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$$

D'où :

$$\Delta H^{\circ}_{(sold,\ \ 263\ K)} = \text{-}1440 - 9(263 - 273) = \text{-}1350$$

Donc : $\Delta H^{\circ}_{(\text{sold, } 263\text{ K})}$ = -1350 cal/mol

2- Calcul de l'entropie molaire de solidification à -10 °C

On a : $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(\text{sold, } 263\text{ K})} = \frac{\Delta H^{\circ}_{(\text{sold, } 273\text{ K})}}{T_1} + (c_{P(H_2O)s} - c_{P(H_2O)l}) \ln\frac{T_2}{T_1}$

$\Delta S^{\circ}_{(\text{sold, } 263\text{ K})} = \frac{-1350}{273} + (0.5-1) \ln\frac{263}{273} = -4.964$

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(\text{sold, } 263\text{ K})}$ = - 4.964 cal/K

3- Calcul de la variation d'entropie du milieu extérieur à la température -10 °C

$\Delta S_{M.E} = \frac{Q_{M.E}}{T_2}$. Avec : $Q_{M.E} = -Q_{sys}$ = 1350 cal

$\Delta S_{M.E} = \frac{1350}{263} = 5.13$

Donc : $\Delta S_{M.E}$ = 5.13 cal/K.mol

4- Calcul de l'entropie créée

On a : $\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{M.E}$

$\Delta S_{créée} = -4.964 + 5.13 = 0.17$

Donc : $\Delta S_{créée}$ = 0.17 cal/K.mol

Exercice 12

Une mole de gaz parfait à 25˚C et 1 atm subit le cycle de transformations réversibles ABCD :

-Compression isotherme qui le ramène à $V_B = 8.1\ \ell$;

-Compression adiabatique jusqu'à T_C = 410 K ;

-Détente isotherme jusqu'à V_D ;

-Détente adiabatique jusqu'à V_A.

1- Tracer qualitativement le diagramme de Clapeyron (P, V).

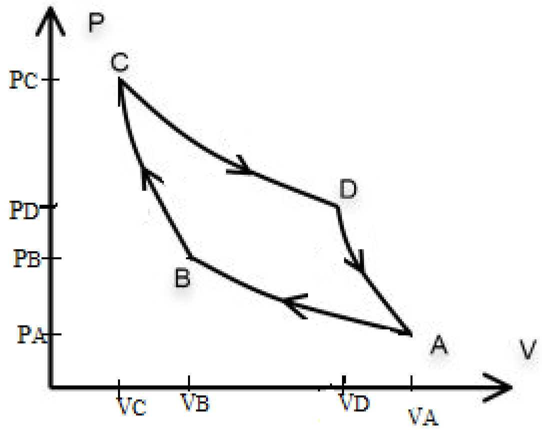
2- Montrer que $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$ avec $T_1 = T_A = T_B$ et $T_2 = T_C = T_D$

3- Calculer le travail du cycle ?

Solution

1- Représentation qualitative du cycle sur le diagramme de Clapeyron

AB et CD sont deux isothermes reliés par deux adiabatique BC et DA.



2- La relation $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$ s'obtient à partir :

Isotherme AB à T_1 : $W_{AB} = -nR\,T_1 \ln\frac{V_B}{V_A} = -Q_1$ ………. (1)

Isotherme CD à T_2 : $W_{CD} = -nR\,T_2 \ln\frac{V_D}{V_C} = -Q_2$ ………. (2)

Les transformations B-C et D-A sont adiabatiques réversibles donc :

$P_B V_B^{\gamma} = P_C V_C^{\gamma}$ et $P_A V_A^{\gamma} = P_D V_D^{\gamma}$. D'où :

$\frac{P_B V_B^{\gamma}}{P_A V_A^{\gamma}} = \frac{P_C V_C^{\gamma}}{P_D V_D^{\gamma}}$ …………..(3)

Les transformations A-B et C-D sont isothermes donc :

$\frac{V_A}{V_B} = \frac{P_B}{P_A}$ et $\frac{V_D}{V_C} = \frac{P_C}{P_D}$ donc, la relation (3) devient :

$\frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \Longrightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$ donc, $\ln\frac{V_B}{V_A} = \ln\frac{V_C}{V_D}$ ……..(4)

A partir de la relation (1) on a : $\ln\frac{V_B}{V_A} = \frac{Q_1}{nRT_1}$

De la relation (2) on a : $\ln\frac{V_D}{V_C} = \frac{Q_2}{nRT_2} \Longrightarrow \ln\frac{V_C}{V_D} = -\frac{Q_2}{nRT_2}$

Donc la relation (4) devient : $\frac{Q_1}{nRT_1} = -\frac{Q_2}{nRT_2}$

D'où :

$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$

3- Calcul du travail du cycle

$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$

-Les transformations A-B et C-D sont des isothermes :

On a : $W_{AB} = -nR\,T_A \ln\frac{V_B}{V_A}$. Donc : $W_{AB} = -nR\,T_1 \ln\frac{V_B}{V_A}$.

$W_{CD} = nR\,T_C \ln\frac{V_D}{V_C} = -nR\,T_2 \ln\frac{V_D}{V_C}$.

-Les transformations B-C et D-A sont des adiabatiques réversibles :

On a : $W_{BC} = \Delta U_{BC} = nc_V(T_C - T_B) = nc_V(T_2 - T_1)$

$W_{DA} = \Delta U_{DA} = nc_V(T_A - T_D) = nc_V(T_1 - T_2)$

Donc :

$W_{cycle} = -nR\,T_1\ln\frac{V_B}{V_A} + nc_V(T_2 - T_1) - nR\,T_2\ln\frac{V_D}{V_C} + nc_V(T_1 - T_2)$

$W_{cycle} = -nR\,T_1\ln\frac{V_B}{V_A} - nR\,T_2\ln\frac{V_D}{V_C}$. Avec $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

On aura donc :

$W_{cycle} = nR\ln\frac{V_B}{V_A}(T_2 - T_1)$.

-Calcul de V_A

On a : $V_A = \frac{nRT_1}{P_A}$. Avec $T_1 = T_A = 298$ K et $P_A = 1$ atm

$V_A = \frac{1X0.082X\,298}{1} = 24.43$

Donc : $V_A = 24.43\ \ell$

$W_{cycle} = 1x8.31\ \ln\frac{8.1}{24.2}(410 - 298) = -1027$

Donc : $W_{cycle} = -1027$ J < 0 donc, le cycle est un moteur.

Exercice 13

Un moteur thermique, utilisant un fluide parfait, décrit un cycle réversible Diesel $A_1A_2A_3A_4A_1$ composé d'une isobare et d'une isochore reliées par deux adiabatiques.

- A_1A_2 : l'air admis, dans le cylindre, subit une compression adiabatique de l'état initial A_1 (T_1, P_1, V_1) à l'état A_2 (T_2, P_2, V_2).

- A_2A_3 : combustion isobare par injection progressive du carburant entre l'état A_2 et l'état A_3 (T_3, V_3).

-A_3A_4 : l'injection cesse en A_3 et le mélange subit une détente adiabatique jusqu'à l'état A_4 (T_4, $V_4 = V_1$).

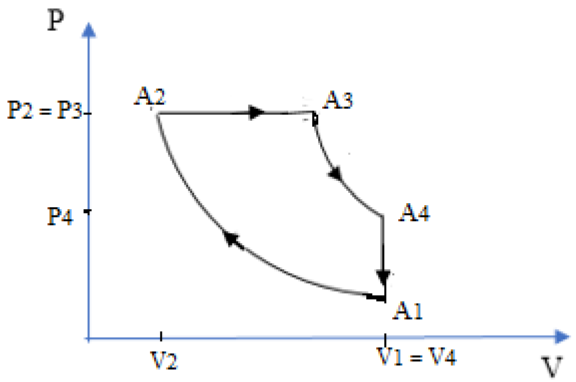
-A_4A_1 : refroidissement isochore.

1- Représenter le cycle Diesel sur un diagramme (P, V).

2- Exprimer le rendement du cycle en fonction des températures T_1, T_2, T_3 et T_4 et de γ.

Solution

1- Représentation graphique du cycle.



2- L'expression du rendement du cycle.

On a : $\rho = -\frac{W_{cycle}}{Q_{reçue}}$. Avec $W_{cycle} = -Q_{cycle}$. ($\Delta U_{cycle} = 0$)

Donc : $W_{cycle} = -(Q_{A_1A_2} + Q_{A_2A_3} + Q_{A_3A_4} + Q_{A_4A_1})$.

On a : $Q_{A_1A_2} = 0$ et $Q_{A_3A_4} = 0$. (les transformations A_1-A_2 et A_3-A_4 sont adiabatiques)

D'où : $W_{cycle} = -Q_{A_2A_3} - Q_{A_4A_1}$

Donc :

$\rho = \frac{Q_{A_2A_3} + Q_{A_4A_1}}{Q_{reçue}}$. Avec :

$Q_{A_4A_1} = nc_V\,(T_1 - T_4)$. ($A_4$-$A_1$ transformation isochore) < 0 car, $T_1 < T_4$

$Q_{A_2A_3} = nc_P\,(T_3 - T_2)$. ($A_2$-$A_3$ transformation isobare) > 0 car, $T_2 < T_3 \Longrightarrow Q_{reçue} = Q_{A_2A_3}$

Donc l'expression de ρ devient :

$$\rho = \frac{Q_{A_2A_3} + Q_{A_4A_1}}{Q_{A_2A_3}} \quad 1+ \frac{Q_{A_4A_1}}{Q_{A_2A_3}} = 1+ \frac{nc_V\,(T1 - T4)}{nc_P\,(T3 - T2)}$$

Donc : $\rho = 1- \frac{1}{\gamma}\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$.

Exercices 14

1- Dans une machine frigorifique, le système que l'on assimilera à un gaz parfait décrit un cycle de Carnot. Au cours de ce cycle le gaz échange une quantité de chaleur Q_c avec la source chaude à la température T_c de 27 °C et une quantité de chaleur Q_f avec la source froide portée à une température T_f de 0 °C.

a- Représenter le cycle dans le diagramme (P,V) puis (T, S).

b- Exprimer en fonction de T_c, T_f et de Q_f le travail W reçu par le gaz au cours du cycle.

2- Supposons que la machine est irréversible, le rapport $\left|\frac{Q_f}{Q_c}\right|$ sera égale à $0.8\,\frac{T_f}{T_c}$

a- Exprimer W', travail reçu, en fonction de T_c, T_f et de Q_f.

b- Quel travail faut-il fournir pour congeler 0.5 ℓ d'eau prise à 0 °C ?

3- Exprimer en fonction de T_c et T_f puis calculer le coefficient d'efficacité de la machine dans les deux cas. Conclusion ?

Données : L_f = 334 KJ/kg, ρ = 1 Kg/ℓ

Solution

1-a- Représentation des diagrammes (P, V) et (T, S)

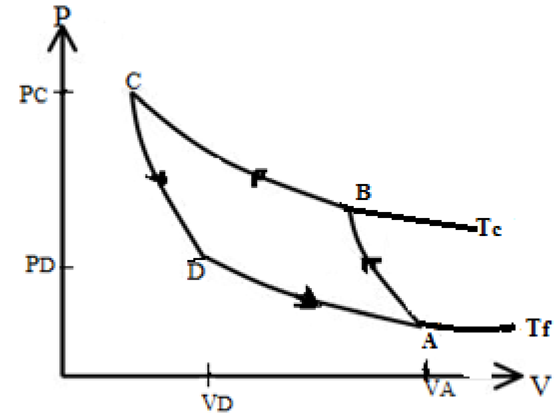
Machine frigorifique de Carnot :

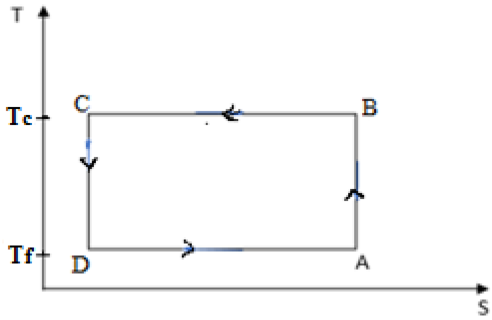
AB : compression adiabatique réversible amenant le système de T_f à T_c

BC : compression isotherme réversible ($T = T_c$)

CD : détente adiabatique réversible ramenant le système de T_c à T_f

DA : détente isotherme réversible ($T = T_f$)





1-b- L'expression du travail W reçu par le gaz au cours du cycle

On a : $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_c + Q_f = 0$ donc : $W_{cycle} = -Q_c - Q_f$

D'après la relation de Clausus on a : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \Longrightarrow \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_c}{T_c}$ donc, $Q_c = -\frac{Q_f}{T_f} T_c$

D'où : $W_{cycle} = \frac{Q_f}{T_f} T_c - Q_f = Q_f(\frac{T_c}{T_f} - 1)$

2- Du fait de l'irréversibilité de la machine :

2-a- L'expression du travail W' reçu par le gaz au cours du cycle

On a :

$W' = -(Q_f + Q_c)$

$\left|\frac{Q_f}{Q_c}\right| = 0.8\,\frac{T_f}{T_c}$

Donc : $W' = -(-\frac{T_c}{T_f \times 0.8} Q_f + Q_f) = Q_f(\frac{T_c}{T_f \times 0.8} - 1)$

2-b- Calcul du travail fourni pour congeler 0.5 ℓ d'eau prise à 0 °C

On a : $W' = Q_f\left(\frac{T_c}{T_f \times 0.8} - 1\right)$. Avec : $Q_f = mL_{soldi} = -mL_f$ et $m = \rho V$

Donc : $W' = -\rho V L_f\,(\frac{T_c}{T_f \times 0.8} - 1)$.

D'où : $W' = -1x0.5x334x(\frac{300}{273 \times 0.8} - 1) = -62.39$

Donc : W' = -62.39 KJ

3- Calcul de l'efficacité de la machine

-machine réversible

$e_{\text{réversible}} = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_f(\frac{T_c}{T_f}-1)} = \frac{1}{(\frac{T_c}{T_f}-1)}$

$e_{\text{réversible}} = \frac{1}{(\frac{300}{273}-1)} = 10$

-irréversibilité de la machine

$e_{\text{irréversible}} = \frac{Q_f}{W'} = \frac{Q_f}{Q_f(\frac{T_c}{T_f \times 0.8}-1)} = \frac{1}{(\frac{T_c}{T_f \times 0.8}-1)}$

$e_{\text{irréversible}} = \frac{1}{(\frac{300}{273X0.8}-1)} = 2.67$

Nous remarquons que l'efficacité de la machine réversible est supérieure à celle de la machine irréversible.

Exercice 15

1- Calculer S°_{800K} de H_2 (g) en supposant c_P constant

2- Calculer l'entropie standard de la réaction à T_0 = 298 K

$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$

a- Calculer l'entropie de combustion de H_2(g) à 800 K

b- Calculer l'entropie molaire de H_2O (g) à 200°C en partant de l'entropie standard de H_2O(l), connaissant l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 100°C (L_v = 536 cal/g)

Molécule	H_2(g)	O_2(g)	H_2O(l)	H_2O(g)
S°_{298K} (cal/K.mol)	31.21	49	16.72	45.11
c_P (cal/K.mol)	6.9	7.0	18	8
ΔH°_f (Kcal/mol)	0	0	-68.32	-57.80

Solution

1- Calcul de S°_{800K} $(H_2)_g$

D'après la loi de Kirchoff on a :

$S^{\circ}_{800K} = S^{\circ}_{298K} + c_P(H_2)_g \ln \frac{T_1}{T_0}$

$S^{\circ}_{800K} = 31.21 + 6.9\ln \frac{800}{298} = 38.02$

Donc : $S^{\circ}_{800K} = 38.02$ cal.K^{-1}.mol^{-1}

2- Calcul de l'entropie standard de la réaction à T_0 = 298 K

$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$

On a : $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i S^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i\, S^\circ(\text{réactifs})$ (loi de Hess)

Donc : $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = S^\circ_f(H_2O)_g - S^\circ_f(H_2)_g - \frac{1}{2} S^\circ_f(O_2)_g$

$\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 45.11 - 31.21 - \frac{1}{2}(49) = -10.6$

Donc: $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = -10.6$ cal. K^{-1}

2- a- Calcul de l'entropie de combustion de $H_2(g)$ à 800 K

D'après Kirchoff on a :

$\Delta S^\circ_{(R,T_1)} = \Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_P \frac{dT}{T} = \Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = \Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P \ln \frac{T_1}{T_0}$

$\Delta S^\circ_{(R,\ 800\ K)} = \Delta S^\circ_{(R\,,298\ K)} + \Delta C_P \ln \frac{800}{298}$

$\Delta C_P = \sum \nu_i c_P(\text{produits}) - \sum \nu_i c(\text{réactifs})$

$\Delta C_P = c_P(H_2O)_g - c_P(H_2)_g - \frac{1}{2} c_P(O_2)_g$

$\Delta C_P = 8 - 6.9 - \frac{1}{2}(7) = -2.4$ cal/K

D'où :

$\Delta S^\circ_{(R,\ 800\ K)} = -10.6 - 2.4 \ln\frac{800}{298} = -12.97$

Donc : $\Delta S^\circ_{(R,\ 800\ K)} = -12.97$ cal/K

2-b- Calcul de l'entropie molaire de $(H_2O)_g$ à 200°C à partir de l'entropie standard de $(H_2O)_l$

$$\underset{T_0 = 298\ K}{(H_2O)_l} \xrightarrow{\Delta S_1} \underset{T_v = 373\ K}{(H_2O)_l} \xrightarrow{\Delta S_2} \underset{T_v = 373\ K}{(H_2O)_g} \xrightarrow{\Delta S_3} \underset{T_1 = 473\ K}{(H_2O)_g}$$

On a : $S_{473\ K} = S^\circ_{298\ K} + \Delta S$. Avec:

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

$\Delta S_1 = n c_P(H_2O)_l \ln\frac{T_v}{T_0}$

$\Delta S_1 = 1\text{x}18 \ln \frac{373}{298} = 4.04$ cal/K

$\Delta S_2 = n \frac{L_v}{T_v}$

$\Delta S_2 = 1\text{x}\frac{536}{373} = 1.44$ cal/K

$\Delta S_3 = n c_P(H_2O)_g \ln\frac{T_1}{T_v}$

$\Delta S_3 = 1\text{x}8 \ln \frac{473}{373} = 1.9$ cal/K

D'où : $\Delta S = 4.04 + 1.44 + 1.9 = 7.38$ cal/K

I- Fonctions thermodynamiques

I-1- Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (G)

Soit un système fermé qui passe d'un état (1) à un état (2) en échangeant du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur.

La variation d'énergie libre s'écrit : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Avec :

ΔH : variation d'enthalpie

ΔS : variation d'entropie

T : température du système

Pour tout système en évolution à température et pression constantes :

- Si $\Delta G < 0$ le processus est spontané.

- Si $\Delta G > 0$ le processus n'est pas spontané.

- Si $\Delta G = 0$ le processus est en équilibre.

-La fonction enthalpie libre est une fonction d'état.

-dG est une différentielle totale exacte (D.T.E).

-L'enthalpie libre standard d'une réaction chimique à 25 °C est donnée par la loi de Hess.

$\Delta G^\circ_R = \sum \nu_i \Delta G^\circ_f(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta G^\circ_f(\text{réactifs})$

$\Delta G^\circ_{R,T_0} = \Delta H^\circ_{R,T_0} - T\Delta S^\circ_{R,T_0}$

I-2- L'énergie libre F

Soit un système fermé qui passe d'un état (1) à un état (2) l'énergie libre de cette transformation est donnée par :

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Avec :

ΔU : variation d'énergie interne

ΔS : variation d'entropie

T : température

II- Equilibre chimique

II-1- Définition

Une réaction chimique ne se traduit pas toujours par la disparation complète des réactifs en étant qualifiée alors de réaction totale. De nombreuses réactions sont partielles et aboutissent à un équilibre entre les réactifs de départs et les produits de la réaction.

Lorsqu'une réaction est équilibrée, cela signifie que la vitesse de la réaction dans le sens réactifs- produits est égale à la vitesse de la réaction dans le sens produits- réactifs.

II-2- Type d'équilibre

L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu homogène ou hétérogène. Selon le cas on distingue :

-Equilibre homogène : les substances sont toutes dans le même état physique et miscibles.

- Équilibre hétérogène : le milieu est constitué de deux phases distinctes.

II-3- Loi d'action de masse et les constantes d'équilibre

Tout équilibre chimique est caractérisé quantitativement par la loi d'action de masse. Cette loi est représentée par l'expression d'une constante d'équilibre K exprimée en fonction des concentrations.

$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$. Où :

[A], [B], [C] et [D] sont les concentrations des composés A, B, C et D en mol/ℓ respectivement. La constante d'équilibre est donnée par :

$$K_C = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

Cette expression est appelée loi de GULDBERG et WAAGE ou loi d'action de masse.

Si les composés A, B, C et D sont à l'état gazeux (gaz parfait), la constante d'équilibre s'exprime en fonction des pressions partielles des produits et des réactifs.

On a : $PV = nRT \Longrightarrow P = \frac{nR}{V}T = CRT$

Donc : $\frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b} = \frac{P_D^d\ P_C^c}{P_A^a\ P_B^b} \times \frac{[RT]^a[RT]^b}{[RT]^c[RT]^d}$

D'où : $K_C = K_P \times (RT)^{a+b-c-d} = K_P \times (RT)^{-\Delta n} = \frac{K_P}{RT^{\Delta n}}$. Avec : $\Delta n = (c+d) - (a+b)$

D'où : $K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}$

II-4- Calcul de la constante d'équilibre à partir de l'enthalpie libre

En thermodynamique, l'équilibre chimique est atteint lorsque l'énergie de Gibbs relative aux réactifs compense l'énergie de Gibbs relative aux produits de réaction, cela se traduit par une valeur minimale de l'énergie de Gibbs ($\Delta G_R = 0$) sachant que :

$\Delta G_R = \Delta G^{\circ}_R + RT\ln K_{eq}$. A l'équilibre $\Delta G_R = 0$

On aura : $\Delta G^{\circ}_R = -RT \ln K_{eq} \Longrightarrow K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_T}{RT}}$

II-5-Variation de la constante d'équilibre avec la température : Equation de VAN' T HOFF

Une modification de température change la valeur de la constante d'équilibre. L'équation de Van't Hoff donne quantitativement l'influence de la température sur la constante d'équilibre :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_R}{RT^2}$$

ΔH°_R : l'enthalpie de la réaction directe,

T : la température absolue.

II-6- Principe de Lechatelier et conséquences

Le principe de Lechatelier permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur. Il s'exprime ainsi :

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraine un déplacement de celui-ci dans le sens qui s'oppose à cette modification.

Soit l'équilibre suivant : $aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$

La réaction 1est appelée réaction directe et la réaction 2 est la réaction inverse.

1- Quand la température augmente à la pression constante, le système évolue naturellement dans le sens endothermique ($\Delta H_R > 0$). Inversement, quand la température diminue, le système évolue dans le sens exothermique ($\Delta H_R < 0$).

2- L'augmentation de la pression d'un système favorise le sens qui permet de réduire le nombre de moles des composés gazeux.

3- L'addition d'un des constituants (réactifs ou produits) déplace l'équilibre dans le sens de la disparition de l'espèce ajoutée.

4- L'ajoute d'un gaz inerte à un équilibre dans un système gazeux parfait :

-A la température et pression constantes : déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles du gaz.

-A volume et température constantes : pas de modification.

II-7- Degré de dissociation (α) et degré d'avancement (ξ) d'une réaction équilibrée

Soit l'équilibre suivant :

	aA	+	bB	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	cC	+	dD
t = 0	n		n		0		0
t = teq	n - ξ		n - ξ		ξ		ξ

Le nombre ξ est appelé le degré d'avancement.

Le degré d'avancement est la grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matières des réactifs et des produits à chaque instant. Il est exprimé en mole et donné par :

$\xi = \frac{n_i - n}{\nu_i}$. Avec :

n_i : le nombre de mole des constituants à l'état initial.

n : le nombre de mole des constituants à l'instant t

ν_i : coefficient steochiométrique du constituant

L'état d'équilibre est caractérisé par un nombre α, appelé coefficient (ou degré) de dissociation et définit comme suit :

$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de réactifs dissociées}}{\text{nombre de moles de réactifs initailes}}$.

Il résulte de cette définition que : $0 < \alpha < 1$

Exercices et solutions

Exercice 1

Soit l'équilibre suivant: $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NO(g)$. $T_0 = 298$ K, $\Delta H^\circ_f(NO)_g = 90.2$ KJ/mol

- Calculer l'enthalpie libre (ΔG°_R) de la réaction à la température T_0. Conclure.

Données : $\Delta S^\circ_{(R\,,298\ K)} = 12.45$ J/K,

Solution

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NO(g)$$

-Calcul ΔG°_R de la réaction à T_0

$$\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} - T_0\,\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)}$$

On a: $\Delta H^\circ_{(R\,,298\ K)} = \Delta H^\circ_f(NO)_g = 90.2$ KJ

D'où : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 90.2 - 298(12.45)10^{-3} = 86.49$

Donc: $\Delta G^\circ_{(R\,,298\ K)} = 86.49$ KJ > 0, donc la réaction n'est pas spontanée à $T_0 = 25°C$

Exercice 2

On considère l'équilibre suivant :

$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$. $T_0 = 298$ K et P = 1 atm

- La réaction est-elle spontanée à $T_0 = 298$ K et à $T_1 = 500$ K ? Conclure.

Corps	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
ΔH°_f(KJ/mol)	0	0	-46
S°_f($JK^{-1}mol^{-1}$)	191.61	130.68	192.45
c_P($JK^{-1}mol^{-1}$)	29.13	28.82	35.06

Solution

$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2N$

-La réaction est spontanée à T_0 = 298 K si $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} < 0$

-Calcul de $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)}$

On a : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} - T_0\,\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)}$. Avec :

$\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i \Delta H^\circ_f$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^\circ_f$(réactifs). (loi de Hess)

$\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i S^\circ$(produits) - $\sum \nu_i\, S^\circ$(réactifs) (loi de Hess)

Donc : $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2\Delta H^\circ_f(NH_3)_g$ car ($\Delta H^\circ_f(H_2)_g = \Delta H^\circ_f(N_2)_g = 0$)

$\Delta H^\circ_{(R\,,298\text{ K})} = 2(-46) = -92$ KJ

$\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2S^\circ_f(NH_3)_g - S^\circ_f(N_2)_g - 3S^\circ_f(H_2)_g$

$\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2(192.45) - 191.61 - 3(130.68) = -198.75$

Donc : $\Delta S^\circ_{(R\,,298\text{ K})} = -198.75$ J/K

D'où : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = -92 - 298(-198.75).10^{-3} = -32.77$

Donc : $\Delta G^\circ_{(R\,,298\text{ K})} = -32.77$ KJ < 0, donc la réaction est spontanée dans le sens 1 à 298 K

-La réaction est spontanée à T_1 = 500 K si $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_1)} < 0$

-Calcul de $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_1)}$

On a : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_1)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_1)} - T_1\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_1)}$.

-Calcul de $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_1)}$

On a : $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_1)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P\,(T_1 - T_0)$. (loi de Kirchoff)

Avec : $\Delta C_P = \sum \nu_i C_P$ (produits) - $\sum \nu_i C_P$(réactifs)

$\Delta C_P = 2c_P(NH_3)_g - c_P(N_2)_g - 3c_P(H_2)_g$

$\Delta C_P = 2(35.06) - 29.13 - 3(28.82) = -45.47$ J/K

Donc : $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_1)} = -92 - 45.47(500 - 298).10^{-3} = -101.18$

Donc : $\Delta H^\circ_{(R\,,500\text{ K})} = -101.18$ KJ

-Calcul de $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_1)}$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = \Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P \ln \frac{T_1}{T_0}$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = -198.75 - 45.47 \ln \frac{500}{298} = -222.28$

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,500\ K)} = -222.28$ J/K

On aura donc :

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = -101.18 - 500\ (-222.28)10^{-3} = 9.96$

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,500\ K)} = 9.96$ KJ > 0 , donc la réaction n'est pas spontanée à 500 K

Exercice 3

La synthèse du cyanure d'hydrogène se fait à pression constante selon :

$C_2H_2(g) + N_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HCN(g)$

-Calculer la constante d'équilibre K_p à la température $T_0 = 298$ K

Molécule	$C_2H_2(g)$	$N_2(g)$	$HCN(g)$
ΔH°_f(KJ/mol)	226.7	0	130.5
S°_f (J.mol^{-1}K$^{-1)}$	202.8	191.5	201.8

Solution

$C_2H_2(g) + N_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HCN(g)$

-Calcul de la constante d'équilibre K_P

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = -RT_0 \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}}{RT_0})$. Avec :

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} - T\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

-Calcul de $\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$ et $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i \Delta H^{\circ}_f$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^{\circ}_f$(réactifs)

$\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2\Delta H^\circ_f(HCN)_g - \Delta H^\circ_f(C_2H_2)_g - \Delta H^\circ_f(N_2)_g$

$\Delta H^\circ_{(R\,,298\,K)} = 2(130.5) - 226.7 - 0 = 34.3$ KJ

On a : $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i S^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i\, S^\circ(\text{réactifs})$ (loi de Hess)

Donc : $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2S^\circ_f(HCN)_g - S^\circ_f(C_2H_2)_g - S^\circ_f(N_2)_g$

$\Delta S^\circ_{(R\,,298\,K)} = 2(201.8) - 202.8 – 191.5 = 9.3$ J/K

D'où : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 34.3 - 298\text{x}9.3\text{x}10^{-3} = 31.52$

Donc: $\Delta G^\circ_{(R\,,298\,K)} = 31.52$ KJ

$K_p = \exp(\frac{-31520}{8.31\times 298}) = 2.98\ 10^{-6}$

Exercice 4

Soit l'équilibre suivant à pression constante.

$FeO(s) + CO(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Fe(s) + CO_2(g)$

1 - Calculer l'enthalpie libre de la réaction à une température T_1 égale à 867 K, en négligeant la variation de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction avec la température. Conclure.

2- Calculer la constante d'équilibre K_P de la réaction à T_1 = 867 K

Données : $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = -13$ KJ, $\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)} = -17.4$ J/K, R = 8.314 J/Kmol , T_0 = 298 K

Solution

$FeO_{(S)} + CO_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Fe_{(S)} + CO_2(g)$

1- Calcul de l'enthalpie libre de la réaction à la température T_1 = 867 K

$\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_1)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_1)} - T_1\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_1)}$. Avec :

$$\begin{cases} \Delta H^\circ_{(R\,,867\,K)} = \Delta H^\circ_{(R\,,298\,K)} = -13\ \text{KJ} \\ \Delta S^\circ_{(R\,,867\,K)} = \Delta S^\circ_{(R\,,298\,K)} = -17.4\ \text{J/K} \end{cases}$$

Donc : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_1)} = -13 - 867(-17.4\ 10^{-3}) = 2.08$ KJ

$\Delta G^\circ_{(R,867\,K)}$ = 2.08 KJ > 0 donc, la réaction n'est pas spontanée dans le sens 1 à 867 K

2- Calcul de la constante d'équilibre K_p de la réaction à T_1 = 867 K

$\Delta G^\circ_{(R,T_1)} = -RT_1 \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^\circ_{(R,T_1)}}{RT_1})$

$K_p = \exp(\frac{-2080}{8.31\times867}) = 0.75$

Exercice 5

On considère l'équilibre suivant :

$Ag_2S(s) + H_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2Ag(s) + H_2S(g)$

1- La réaction est-elle spontanée dans le sens 1 à T_0 = 298 K ?

2- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 1000 K. On supposera que l'enthalpie et l'entropie sont constantes dans l'intervalle [298 K, 1000 K]

Données : $\Delta H^\circ_{(R,T_0)}$= 2.8 Kcal, $\Delta S^\circ_{(R,T_0)}$ = 3.8 cal.K^{-1}, R = 2 cal/Kmol

Solution

$Ag_2S(s) + H_2(g) \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} 2Ag(s) + H_2S(g)$

1- La réaction est spontanée à T_0 = 298 K si $\Delta G^\circ_{(R,T_0)} < 0$

-Calcul de l'enthalpie libre de la réaction à la température T_0 = 298 K

$\Delta G^\circ_{(R,T_0)} = \Delta H^\circ_{(R,T_0)} - T_0\, \Delta S^\circ_{(R,T_0)}$

$\Delta G^\circ_{(R,T_0)} = 2.81 - 298\text{x}3.810^{-3}$

$\Delta G^\circ_{(R,298\,K)}$ = 1.67 Kcal

$\Delta G^\circ_{(R,T_0)}$ > 0 donc, la réaction n'est pas spontanée dans le sens 1 à 298 K

- Calcul de l'enthalpie libre de la réaction à la température T = 1000 K

$\Delta G^\circ_{(R,T)} = \Delta H^\circ_{(R,T)} - T\Delta S^\circ_{(R,T)}$

Avec : $\begin{cases} \Delta H^\circ_{(R,1000\,K)} = \Delta H^\circ_{(R,298\,K)} = 2.8\ \text{Kcal} \\ \Delta S^\circ_{(R,1000\,K)} = \Delta S^\circ_{(R,298\,K)} = 3.8\ \text{cal/K} \end{cases}$

Donc : $\Delta G^\circ_{(R,1000\,K)} = 2.81 - 1000(3.8\ 10^{-3}) = -0.99$ Kcal

2- Calcul de la constante d'équilibre K_p de la réaction à 1000 K

$\Delta G^\circ_{(R,T)} = -RT \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^\circ_{(R,T)}}{RT})$

$K_p = \exp(\frac{990}{2\times1000}) = 1.64$

Exercice 6

Soit l'équilibre :

$Al_2O_3(s) + 3COCl_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 3CO_2(g) + 2AlCl_3(s)$

1- Calculer l'enthalpie libre (ΔG°_R) de l'équilibre à T_0 = 298 K. Conclure.

2- A T_1 = 900 K, $K_P = 10^{16}$. La réaction est- elle spontanée à cette température ?

Données à 298 K :

Molécule	$Al_2O_3(s)$	$COCl_2(g)$	$CO_2(g)$	$AlCl_3(s)$
ΔH°_f(KJ/mol)	-1669.8	-233.0	-393.5	-697.4
S°_f($J.K^{-1}mol^{-1}$)	51.0	298.2	213.6	167.4

Solution

$Al_2O_3(s) + 3COCl_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 3CO_2(g) + 2AlCl_3(s)$

1-Calcul d'enthalpie libre de la réaction à T_0 = 298 K

On a : $\Delta G^\circ_{(R,T_0)} = \Delta H^\circ_{(R,T_0)} - T_0\, \Delta S^\circ_{(R,T_0)}$

-Calcul de $\Delta H^\circ_{(R,T_0)}$

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H^\circ_{(R,T_0)} = \sum \nu_i \Delta H^\circ_f$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^\circ_f$(réactifs).

$\Delta H^\circ_{(R,T_0)} = 3\Delta H^0_f(CO_2)_g + 2\Delta H^0_f(AlCl_3)_s - \Delta H^0_f(Al_2O_3)_s - 3\Delta H^0_f(COCl_2)_g$ (loi de Hess)

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= 3(-393.5) + 2(-697.4) – (-1669.8) -3(-233) = -206.5

Donc : $\Delta H^{\circ}_{(R\,,298\ K)}$= -206.5 KJ

-Calcul de $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i S^{\circ}$(produits) - $\sum \nu_i\ S^{\circ}$(réactifs). (loi de Hess)

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = 3S^0_f(CO_2) + 2S^0_f(AlCl_3) - S^0_f(Al_2O_3) - 3S^0_f(COCl_2)$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= 3(213.6) +2(167.4) -51 -3(298.2) = 30

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,298\ K)}$= 30 J/K

D'où :

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -206.5 – 298x30.$10^{-3}$ = - 215.44

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,298\ K)}$ = - 215.44 KJ < 0 donc, la réaction est spontanée dans le sns1 à 298 K

2- La réaction est spontanée dans le sens 1 à T_1 = 900 K si $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} < 0$

-Calcul de $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)}$

On a $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = -RT_1 \ln K_P$ = -8.31x900ln10^{16} = -275.536

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,900\ K)}$ = -275.536 KJ < 0 donc, la réaction est spontanée dans le sens 1 à 900 K.

Exercice 7

La synthèse du cyanure d'hydrogène se fait selon l'équilibre suivant :

$$C_2H_2(g) + N_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HCN(g)$$

On mélange initialement 1 mole de C_2H_2(g) et 1 mole de N_2(g) à 300 °C sous P_T= 1atm. L'enthalpie libre standard de la réaction dans ces conditions est égale à 30 KJ.

1- Calculer la constante d'équilibre K_P.

2- Calculer la composition (nombre de moles) du mélange et les pressions partielles à l'équilibre sachant que la fraction molaire de N_2 est de 0.489

Solution

1- Calcul de la constante d'équilibre

	$C_2H_2(g)$ +	$N_2(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$2HCN(g)$	
t = 0	1	1		0	n_t = 2mol
t = teq	1- ξ	1- ξ		2 ξ	n_t = 2 mol

On a : $\Delta G^{\circ}_{(R,T)} = -RT \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^{\circ}_{(R,T)}}{RT})$

$K_p = \exp(\frac{-30.10^3}{8.31\times573}) = 1.84\ .10^{-3}$

2- Calcul de la composition (nombre de moles) du mélange ainsi que les pressions partielles à l'équilibre

On a $x_{n(N2)} = \frac{n(N_2)}{n_t}$ (fraction molaire)

$x_{n(N2)} = \frac{1-\xi}{2} = 0.489$ donc $\xi = 0.022$ mole

D'ou :

$n(C_2H_2) = 1-\xi = 0.978$ mole

$n(HCN) = 2\xi = 0.044$ mole

$n(N_2) = 1-\xi = 0.978$ mole

-Calcul des pressions partielles des gaz à l'équilibre

On a $P_i = x_n(i)\ P_T$. (la loi de Dalton). Avec $x_n(i) = \frac{n_i}{n_t}$ et $n_t = 2$ mol

Donc : $P(C_2H_2) = x_n(C_2H_2)\ P_T$

$P(C_2H_2) = \frac{0.978}{2}$ x1 = 0.489 atm

$P(N_2) = x_n(N_2)\ P_T$

$P(N_2) = \frac{0.978}{2}$ x1 = 0.489 atm

$P(HCN) = x_n(HCN)\ P_T$

$P(HCN) = \frac{0.044}{2}$ x1 = 0.022 atm

Exercice 8

On considère l'équilibre suivant :

$H_2 (g) + Cl_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HCl(g)$ à T_0 = 298 K, P = 1atm

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -184.6 KJ, $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= 20 J/K

1- la réaction est- elle spontanée à 298 K ? Justifier.

2- On mélange initialement 1 mole de H_2(g) et 1mole de Cl_2(g) sous la pression atmosphérique. A l'équilibre le nombre de mole de HCl égale 1.15 mole.

a- Calculer la composition du mélange de chaque gaz à l'équilibre.

b- Comment évolue l'équilibre si on augmente la température.

Solution

$H_2 (g) + Cl_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2HCl(g)$

1- La réaction est spontanée dans le sens 1 à T_0 = 298 K si $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} < 0$

-Calcul de $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

On a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} - T_0\, \Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$.

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -184.6 - 298(20).$10^{-3}$ = -190.56

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,298\,K)}$ = -190.56 KJ

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,298\,K)} < 0$ donc, la réaction est spontanée dans le sens 1 à 298 K

2-a- Calcul de la composition (nombre de moles) du mélange

	H_2 (g) +	Cl_2(g)	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	2HCl(g)	
t = 0	1	1		0	n_t = 2 mol
t = téq	1- ξ	1- ξ		2ξ	n_t = 2 mol

A l'équilibre on a : n(HCl) = 1.15 mol, avec n(HCl) = 2ξ, donc 2ξ = 1.15 $\Longrightarrow$ ξ = 0.575 mol

D'où : n(Cl_2) = 1- ξ = 0.425 mole

n(H_2) = 1- ξ = 0.425 mole

2-b- Dans le sens 1 (formation de HCl) on a $\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} < 0$ donc, la réaction est exothermique. Si on augmente la température la réaction évolue dans le sens endothermique c'est - à- dire dans le sens 2 (formation de Cl_2).

Exercice 9

On considère l'équilibre suivant :

$2NO(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$. T_0 = 298 K, P=1atm

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -113 KJ et $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -145.53 J/K

1- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction, conclure

2- On mélange initialement n moles de NO (g) et n' moles de O_2(g), à l'équilibre on obtient 0.4 moles de NO et 0.6 moles de NO_2 et 0.7 moles de O_2

a- calculer les nombres de mole n et n' des deux réactifs.

b- Dans quel sens se déplace cet équilibre si on augmente la pression des réactifs.

Solution

$2NO(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$

1- Calcul d'enthalpie libre standard de la réaction à T_0 = 298 K

On a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} - T_0\, \Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$.

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$= -113 - 298(-145.53).$10^{-3}$ = -69.63

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,298\,K)}$ = -69.63 KJ < 0 donc, la réaction est spontanée dans le sens (1) c'est-à-dire dans le sens de formation de NO_2(g).

2-a- Calcul de nombre de moles des réactifs (n et n')

	$2NO(g)$ +	$O_2(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$2NO_2(g)$	
t = 0	n	n'		0	$n_t = n + n'$
t= téq	n - 2ξ	n'- ξ		2ξ	$n_t = n + n' - ξ$

À l'équilibre on a :

n (NO_2) = 2ξ = 0.6 mol $\Longrightarrow$ ξ = 0.3 mol

n(O_2) = n' - ξ = 0.7 mol, donc n'- 0.3 = 0.7 mol $\Longrightarrow$ n' = 1 mol

n(NO) = n - 2ξ = 0.4 mol, donc n – 2(0.3) = 0.4 mol $\Longrightarrow$ n = 1 mol

2-b- Les réactifs sont à l'état gazeux donc, si on augmente la pression des réactifs l'équilibre se déplace de façon à diminuer le nombre de mole des réactifs c.-à-d. dans le sens 1(sens de formation de NO_2).

Exercice 10

Soit la réaction suivante : $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$

1- Donner l'expression de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

2- La réaction est-elle possible à 298 K ?

3- Calculer la constante d'équilibre à 298 K.

4- La constante d'équilibre vaut 11.3 à 490 °C. Calculer ΔH°_{R}, si celle –ci ne varie pas avec la température.

5- Est-il intéressant de travailler à 25 ou 490 °C ? Pourquoi ?

Données : $\Delta G_f^{0^\circ}(HCl)_g$ = -96.3 KJ/mol, $\Delta G^{\circ}_f(H_2O)_g$ = -229 KJ/mol

Solution

1-l'expression de la constante K_P

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$$

On a :

$$K_P = \frac{P^2_{Cl_2} P^2_{H_2O}}{P^4_{HCl} P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots\dots (1)$$

2- La réaction est possible à T_0 = 298 si $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} < 0$

On a : $\Delta G^{\circ}_{(R,T_0)} = 2\Delta G^{\circ}_f(H_2O)_g - 4\Delta G^{\circ}_f(HCl)_g$, car $\Delta G^{\circ}_f(Cl_2)_g = \Delta G^{\circ}_f(O_2) = 0$

$\Delta G^{\circ}_{(R,T_0)}$ = -72.8 KJ < 0, donc la réaction est possible à 298 K

3- Calcul de la constante d'équilibre à 298 K

A l'équilibre on a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$ = -RT$_0$ ln K$_p$ $\Longrightarrow$ K$_p$ = $\exp(\frac{-\Delta G^{\circ}_{(R\,,T_0)}}{RT_0})$

K$_p$ = $\exp(\frac{72.8\ 10^3}{8.314\times 298})$ = $5.77.10^{12}$

4- Calcul de l'enthalpie de l'équilibre (ΔH^0_R) à T$_1$ = 490 °C, si celle- ci ne varie pas avec la température

D'après la loi de Van'T Hoff on a : $d\ln K_P = \frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}.\frac{dT}{T^2} \Longrightarrow \int_{K_P(T_0)}^{K_P(T_1)} d\ln K_P = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}.\frac{dT}{T^2}$

Sachant que ΔH°_R est indépendante de la température on aura donc :

$[\ln K_P]_{K_P(T_0)}^{K_P(T_1)} = -\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}[\frac{1}{T}]_{T_0}^{T_1} \Longrightarrow \ln K_P(T_1) - \ln K_P(T_0) = -\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R}[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}]$

Donc: $\Delta H^0_R = -R(\frac{\ln K_P(T_1) - \ln K_P(T_0)}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0})})$

À T$_1$ = 763 K on a: K$_p$ = 11.3

À T$_0$ = 298 K on a: K$_p$ = 5.77 10^{12}

D'où : $\Delta H^0_R = -8.31(\frac{\ln 11.3 - \ln 5.77.1012}{\frac{1}{763} - \frac{1}{298}}) = -109.60$

Donc : ΔH^0_R = -109.60 KJ

5- Il est plus intéressant de travailler à 298 K que de travailler à 763 K (490 °C) car

K$_p$ (763 K)<<< K$_p$ (298 K) $\Longrightarrow$ Pression des produits à 298 K est supérieure à celle des produits à 763 K donc le nombre de mole des produits de la réaction à 298 K est plus important à celui de la réaction à 763K.

Exercice 11

Soit l'équilibre suivant :

$2CuBr_{2(S)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CuBr_{(S)} + Br_{2(g)}$

La vapeur de Br_2 est assimilée à un gaz parfait.

1- Ecrire l'expression de la loi d'action de masse K$_P$

2- On mesure la pression à l'équilibre

$P_1 = 6.71\ 10^{-3}$ bar à $T_1 = 450$ K ; $P_2 = 6.71\ 10^{-1}$ bar à $T_2 = 550$ K

a- Calculer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G^0_{(R,T)}$ aux températures T_1 et T_2.

b- Calculer la variation d'enthalpie standard (ΔH^0_R) et d'entropie standard (ΔS^0_R) de la réaction précédente en supposant que ΔH est constante dans l'interval de température [T_1 ,T_2]

Donnée : R = 8.31 J/Kmol

Solution

$2CuBr_{2(S)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CuBr_{(S)} + Br_{2(g)}$

1- L'expression de K_p

On a : $K_p = \frac{P_{Br_2}P^2_{CuBr}}{P^2_{CuBr_2}} = P_{Br_2}$, car $CuBr_2$ et CuBr sont des solides

2-a- Calcul de la variation d'enthalpie libre standard à $T_1 = 450$ K et à $T_2 = 550$ K

On a : $\Delta G^\circ_{(R,T)} = -RT \ln K_p(T)$

-A la température $T_1 \Longrightarrow K_p = P_1$ donc, $\Delta G^\circ_{(R,T_1)} = -RT \ln K_p(T_1) = -RT \ln P_1$

$\Delta G^\circ_{(R,T_1)} = -8.31\text{x}450 \ln(6.71.10^{-3}) = 18713.04$ J = 18.7

Donc : $\Delta G^\circ_{(R,T_1)} = 18.7$ KJ

-A la température $T_2 \Longrightarrow K_p = P_2$ donc, $\Delta G^\circ_{(R,T_2)} = -RT \ln K_p(T_2) = -RT \ln P_2$

$\Delta G^\circ_{(R,T_2)} = -8.31\text{x}\ 550 \ln(6.71.10^{-1}) = 1823.56$ J = 1.82

Donc : $\Delta G^\circ_{(R,T_2)} = 1.82$ KJ

2- b- Calcul de la variation d'enthalpie standard (ΔH^0_R) et d'entropie standard (ΔS^0_R) de la réaction

-Calcul de ΔH^0_R

D'après la loi de Van'T Hoff on a : $d \ln K_P = \frac{\Delta H^\circ_R}{R} . \frac{dT}{T^2}$

Donc : $\ln K_P(T_2) - \ln K_P(T_1) = -\frac{\Delta H^\circ_R}{R} [\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}]$

D'où : $\Delta H_R^0 = - R(\frac{lnK_P(T_2) - lnK_P(T_1)}{(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})})$

$\Delta H_R^0 = -8.314(\frac{\ln 6.71.10^{-1} - \ln 6.71.10^{-3}}{\frac{1}{550} - \frac{1}{450}}) = 94.72$

Donc : $\Delta H_R^0 = 94.72$ KJ

-Calcul de ΔS_R^0

En supposant ΔH_R^0 et ΔS_R^0 sont constantes dans l'intervalle de température [T_1 ,T_2], on obtient :

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} - T_1\, \Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_1)}$.

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} = \frac{1}{T_1}(\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_1)} - \Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_1)})$

D'où : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\ 450\ K)} = \frac{1}{450}(94.72 - 18.7) = 0.169$

Donc : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\ 450\ K)} = 0.169$ KJ/K

Remarque : on peut calculer ΔS_R^0 on utilise les données à T_2, on obtient alors :

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_2)} = \frac{1}{T_2}(\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_2)} - \Delta G^{\circ}_{(R\,,\,T_2)})$

D'où : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\ 550\ K)} = \frac{1}{550}(94.72 - 1.82) = 0.169$ KJ/K

Exercice 12

Soit l'équilibre suivant :

$C_{(s)} + CO_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CO_{(g)}$. Avec : ΔH°_R(sens 1) > 0

1- Donner l'expression de K_P

2- La constante d'équilibre K_P vaut 22.4 à 1150 K. Calculer la pression de CO(g) si la pression de CO_2 est de 0.04 atmosphère à l'équilibre.

3- Dans quel sens (1 ou 2), l'équilibre se déplacera-t-il si :

a- On augmente la pression totale ?

b- On augmente la température ?

c- On ajoute de l'azote à pression totale constante de 1 atm ?

d- On ajoute de l'azote à volume constant ?

e- On ajoute du carbone ?

f- On ajoute du CO_2 ?

Données : R = 0.082 l.atm/Kmol = 2 cal/Kmol

Solution

$C_{(s)} + CO_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2CO_{(g)}$

1- L'expression de K_P

$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$

2-Calcul de la pression de CO(g)

On a $K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ donc $P_{CO} = \sqrt{K_P P_{CO_2}}$

$P_{CO} = \sqrt{22.4 \times 0.04} = 0.94$ atm

3- Le sens de déplacement de l'équilibre :

3-a- Une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui permet de diminuer le nombre de molécules de gaz, c'est-à-dire le sens **2**, car le nombre de moles de CO_2 est inférieur au nombre de moles de CO.

3-b- Une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction. Donc l'équilibre se déplace dans le sens **1**.

3-c- On ajoute de N_2 donc $\Delta n > 0$ à P constante l'équilibre se déplace dans le sens **1** c-à-d dans le sens d'augmentation des nombres de moles de CO(g).

3-d- Aucun effet

3-e- Si on ajout du carbone aucun effet car la constante d'équilibre est indépendante de la quantité du carbone.

3-f- Si on ajoute du CO_2(g), l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de mole du CO_2(g), c'est-à-dire dans le sens **1.**

Exercice 13

Soit l'équilibre suivant :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

1- Calculer l'enthalpie ΔH°_{R} et l'entropie ΔS°_{R} de la réaction à 298 K.

2- Donner l'expression de l'enthalpie standard $\Delta H^{\circ}_{R}(T)$ de la réaction en fonction de la température T.

3- Déduire l'expression de la constante d'équilibre K_P en fonction de la température T.

4- La constante d'équilibre K_P vaut 1820 à 900 °C. On mélange à volume constant une mole de méthane et une mole de vapeur d'eau à 900 °C sous une pression de 10 bars.

Calculer le nombre de mole des différents constituants à l'équilibre.

Molécule	CH_4(g)	H_2O(g)	CO(g)	H_2(g)
$\Delta H^{0^{\circ}}_{f}$ (KJ/mol)	-69.5	-241.6	-110.4	0
S°_{f} (J/Kmol)	186.0	188.5	198.0	130.6
c_P (J/Kmol)	53.2	36.5	30.7	29.4

Solution

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

1- Calcul de l'enthalpie ΔH°_{R} et l'entropie ΔS°_{R} de la réaction à 298 K.

-Calcul de $\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i \Delta H^{\circ}_{f}$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H^{\circ}_{f}$(réactifs).

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^{0}_{f}\,(CO)_g + 3\Delta H^{0}_{f}(H_2)_g - \Delta H^{0}_{f}(CH_4)_g - \Delta H^{0}_{f}(H_2O)_g$. Avec $\Delta H^{0}_{f}(H_2)_g = 0$

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = -110.4 - (-69.5) - (-241.6)$

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,298\,K)} = 200.7$ KJ

- Calcul de $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)}$

On a : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i S^{\circ}$(produits) - $\sum \nu_i\, S^{\circ}$(réactifs). (loi de Hess)

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = S^0_f(CO)_g + 3S^0_f(H_2)_g - S^0_f(CH_4)_g - S^0_f(H_2O)_g$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} = 198 + 3(130.6) - 186 – 188.5$

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,298\ K)} = 215.3$ J/K

2- L'expression de l'enthalpie de la réaction $\Delta H^{\circ}_{(R\,,T)}$ en fonction de la température

On a : $\Delta H^{\circ}_{(R\,,T)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P\,(T – T_0)$. (loi de Kirchoff)

Avec : $\Delta C_P = \sum \nu_i C_P$ (produits) - $\sum \nu_i C_P$(réactifs)

$\Delta C_P = C_p(CO)_g + 3C_p(H_2)_g - C_p(H_2O)_g - C_p(CH_4)$

$\Delta C_P = 30.7 + 3(29.4) - 36.5 – 53.2 = 29.2$ J/K

$\Delta H^{\circ}_{(R\,,T)} = 200.7.10^3 + 29.2\ (T - 298)$

3- L'expression de la constante d'équilibre K_P en fonction de la température T

A l'équilibre on a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,T)} = -RT \ln K_p \Longrightarrow \ln K_p = - \frac{\Delta G^{\circ}_{(R\,,T)}}{RT}$

On a : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,T)} = \Delta H^{\circ}_{(R\,,T)} - T\,\Delta S^{\circ}_{(R\,,T)}$

- L'expression de l'entropie de la réaction $\Delta S^{\circ}_{(R\,,T)}$ en fonction de la température

On a : $\Delta S^{\circ}_{(R\,,T)} = \Delta S^{\circ}_{(R\,,\,T_0)} + \Delta C_P \ln \frac{T}{T_0}$. (loi de Kirchoff)

$\Delta S^{\circ}_{(R\,,T)} = 215.3 + 29.2 \ln \frac{T}{298}$

Donc : $\Delta G^{\circ}_{(R\,,T)} = 200.7.10^3 + 29.2\ (T - 298) – T\ (215.3 + 29.2 \ln \frac{T}{298})$

$\Delta G^{\circ}_{(R\,,T)} = -29.2 T \ln T - 19.75\ T + 19198.4$

Donc : $\ln K_p = - \frac{(-29.2 T \ln T - 19.75\ T + 19198.4)}{RT}$. Avec $R = 8.31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

D'où : $\ln K_p = 3.51 \ln T - \frac{23104.5}{T} + 2.38$

4- Calcul de nombre de moles des différents constituants à l'équilibre à T = 900 °C et

P = 10 bars

	CH_4 +	H_2O	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	CO +	$3H_2$	
à t = 0	1	1		0	0	$n_t = 2$ mol
à t = $t_{éq}$	1-ξ	1-ξ		ξ	3ξ	$n_t = 2ξ + 2$

$K_p = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}}$. Avec :

$P_{CO} = x_n P_T = \frac{n_{CO}}{n_t} P_T = \frac{ξ}{2+2ξ} P_T$

$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t} P_T = \frac{3ξ}{2+2ξ} P_T$

$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_t} P_T = \frac{1-ξ}{2+2ξ} P_T$

$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} P_T = \frac{1-ξ}{2+2ξ} P_T$

Donc : $K_P = \frac{\frac{ξ}{2+2ξ} P_T \times (\frac{3ξ}{2ξ+2})^3 P_T^3}{\frac{1-ξ}{2+2ξ} P_T \times \frac{1-ξ}{2+2ξ} P_T} = \frac{27ξ^4 P_T^2}{(1-ξ)^2(2+2ξ)^2} = \frac{27ξ^4 P_T^2}{4(1-ξ)^2(1+ξ)^2} = \frac{27ξ^4}{4(1-ξ^2)^2} P_T^2$

D'où : $K_P = 6.75\frac{ξ^4}{(1-ξ^2)^2} P_T^2 = 1820 \Longrightarrow ξ = 0.79$

Donc :

$n_{H_2O} = n_{CH_4} = 1 - ξ = 1 - 0.79 = 0.21$ mol

$n_{CO} = ξ = 0.79$ mol et $n_{H_2} = 3ξ = 3(0.79) = 2.37$ mol

Exercice 14

La fabrication industrielle du chlore se déroule à T_0 = 298 K comme suit :

$4HCl(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_2(g) + 2H_2O(l)$

1- Exprimer la constante d'équilibre K_P en fonction des pressions partielles.

2- Calculer la variation d'enthalpie et d'enthlpie libre de la réaction à 298 K.

3- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_P à 298 K et conclure.

4- On réalise la réaction précédente à 900 K on a alors :

$$4HCl(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

a- Exprimer la constante d'équilibre K'_P en fonction des pressions partielles.

b- Ayant initialement 3 moles de HCL et 2 moles de O_2 et en appelant x le nombre de moles de O_2 ayant réagi, exprimer la pression partielle de Cl_2 en fonction de x et de la pression totale P_T à l'équilibre.

c- Calculer la pression totale P_T sachant que $K'_P = 0.28$ et $x = 0.47$

d- Comment doit varie P_T pour augmenter la production de Cl_2 ?

données : $\Delta H_f^\circ (HCl)_g = -92.38$ KJ/mol, $\Delta H_f^\circ (H_2O)_l = -286.87$ KJ/mol, $\Delta S_R^\circ = -365.24$ J/K,

R = 8.32 J/mol K

Solution

1- L'expression de la constante d'équilibre K_P à $T_0 = 298$ K en fonction des pressions partielles

$$4HCl(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$K_P = \frac{P_{Cl}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$$

2- Calcul de la variation d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction

-Calcul d'enthalpie de la réaction à $T_0 = 298$ K

D'après la loi de Hess on a : $\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ$ (produits) - $\sum \nu_i \Delta H_f^\circ$(réactifs).

$\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2\Delta H_f^0(Cl_2)_g + 2\,\Delta H_f^0(H_2O)_l - 4\Delta H_f^0(HCl)_g - \Delta H_f^0(O_2)_g$. $(\Delta H_f^0(Cl_2)_g = \Delta H_f^0(O_2)_g = 0)$

$\Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} = 2(-286.87) - 4(-92.38)$

$\Delta H^\circ_{(R\,,298\,K)} = -204.22$ KJ

-Calcul de l'enthalpie libre de la réaction à $T_0 = 298$ K

On a : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = \Delta H^\circ_{(R\,,\,T_0)} - T_0\,\Delta S^\circ_{(R\,,\,T_0)}$.

Donc : $\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)} = -204.22 - 298(-365.24).10^{-3} = -95.38$ KJ

3- Calcul de la constante d'équilibre K_P à 298 K

$\Delta G^\circ_{(R\,,\,T_0)}$ = $-RT_0 \ln K_p \Longrightarrow K_p = \exp(\frac{-\Delta G^\circ_{(R\,,T_0)}}{RT_0})$

$K_p = \exp(\frac{95.38\ 10^3}{8.32X298}) = 5.10^{16}$

4-a- L'expression de la constante d'équilibre K'_P à T = 900 K en fonction des pressions partielles

$4HCl(g) + O_2(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$

$K'_p = \frac{P^2_{Cl_2}\ .\ P^2_{H_2O}}{P^4_{HCl}\ .\ P_{O_2}}$

4-b- L'expression de la pression partielle de Cl_2 en fonction de x et de la pression totale P_T

	$4HCl(g)$ +	$O_2(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ $2Cl_2(g)$ +	$2H_2O(g)$	
à t = 0	3	2	0	0	n_t = 5 mol
à t = t_{eq}	3-4x	2-x	2x	2x	n_t = 5-x

On a : $P_{Cl_2} = x_n(Cl_2)\ .\ P_T$. Avec : $x_n(Cl_2) = \frac{n_{Cl_2}}{n_T} = \frac{2x}{5-x}$

Donc : $P_{Cl_2} = \frac{2x}{5-x} P_T$

4-c- Calcul de la pression totale P_T

On a : $K'_p = \frac{P^2_{Cl}\ .\ P^2_{H_2O}}{P^4_{HCl}\ .\ P_{O_2}}$. Avec :

$$\begin{cases} P_{Cl_2} = x_n(Cl_2).P_T = \frac{2x}{5-x}.P_T \quad ; \quad P_{H_2O} = x_n(H_2O).P_T = \frac{2x}{5-x}.P_T \\ P_{HCL} = x_n(HCl).P_T = \frac{3-4x}{5-x}.P_T \ ; \ P_{O_2} = x_n(O_2).P_T = \frac{2-x}{5-x}.P_T \end{cases}$$

On aura donc : $K'_p = \frac{(\frac{2x}{5-x}.P_T)^{\,2}\ .\ (\frac{2x}{5-x}.P_T)^{\,2}}{(\frac{3-4x}{5-x}.P_T)^{\,4}\ .\ (\frac{2-x}{5-x}.\ P_T)} = \frac{(2x)^4(5-x)}{(3-4x)^4(2-x)\,P_T} = \frac{16x^4(5-x)}{(3-4x)^4(2-x)\,P_T}$

D'où : $P_T = \frac{16x^4(5-x)}{(3-4x)^4(2-x)\,K'_P}$

$P_T = \frac{(2\times0.47)^4\times(5-0.47)}{(3-4\times0.47)^4\times(2-0.47)\times0.28} = 5.25$ atm

4-d- Pour augmenter la production de Cl_2, il faut augmenter la pression totale en ajoutant du HCl ou O_2.

Exercice 15

Dans un récipient vide de 6 ℓ, on introduit 2 moles d'acide iodhydrique (HI). La température est maintenue à 627 °C. L'équilibre suivant s'établit :

$$2HI(g) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2(g) + H_2(g)$$

A l'équilibre la somme des pressions partielles d'iode et d'hydrogène est égale à 6.15 atm.

1- Calculer la pression totale à l'équilibre et le degré d'avancement ξ ainsi que la constante d'équilibre K_P en considérant que le mélange est parfait.

2- Quelle serait la composition du mélange à l'équilibre si le mélange initial était formé de 2 moles de HI et d'1 mole de I_2 ?

Ces résultats sont-ils compatibles avec les prévisions qualitatives que l'on pouvait faire ?

Solution

1-Calcul de la pression totale à l'équilibre

	$2HI(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$I_2(g)$	+ $H_2(g)$	
à t = 0	2		0	0	$n_t = n_0 = 2$ mol
à $t = t_{eq}$	$2-2\xi$		ξ	ξ	nt = 2 mol

On a : $P_T = \frac{n_T RT}{V}$

Donc : $P_T = \frac{2\times0.082\times900}{6} = 24.6$ atm

-Calcul du coefficient de dissociation de HI

A l'équilibre on a : $P_{H_2} + P_{I_2} = 6.15$ atm. Avec :

$$\begin{cases} P_{H_2} = x_n(H_2).P_T = \frac{n_{H_2}}{n_T} P_T = \frac{\xi}{2}.P_T \\ P_{I_2} = x_n(I_2).P_T = \frac{n_{I_2}}{n_T} P_T = \frac{\xi}{2}.P_T \end{cases}$$

Donc : $\frac{\xi}{2}.P_T + \frac{\xi}{2}.P_T = 6.15 \Longrightarrow \xi.P_T = 6.15$

D'où : $\xi = \frac{6.15}{24.6} = 0.25$

-Calcul de la constante d'équilibre K_P

On a : $K_p = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_I^2}{P_{HI}^2} = \frac{(\frac{\xi}{2}.P_T)^2 \cdot (\frac{\xi}{2}.P_T)^2}{(\frac{(2-2\xi)}{2} \cdot P_T)^2} = \frac{\xi^2}{4(1-\xi)^2}$

Donc : : $K_p = \frac{(0.25)^2}{4(1-0.25)^2} = 2{,}78 \cdot 10^{-2}$

2- Détermination de la composition du mélange à l'équilibre si le mélange initial est formé de 2 moles de HI et d'1 mole de I_2

	$2HI(g)$	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$I_2(g)$	$+ H_2(g)$	
à t = 0	2		1	0	$n_t = 3$ mol
à $t = t_{eq}$	$2-2\xi'$		$1+\xi'$	ξ'	nt = 3 mol

Soit P'_T la nouvelle pression totale, on aura donc :

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_I^2}{P_{HI}^2} = \frac{(\frac{\xi'}{3} \cdot P'_T)^2 \cdot (\frac{(1+\xi')}{3} \cdot P'_T)^2}{(\frac{(2-2\xi')}{3} \cdot P_T)^2} = \frac{(1+\xi')\xi'}{4(1-\xi')^2}$$

Donc : $\frac{(1+\xi')\xi'}{4(1-\xi')^2} = 2.78 \cdot 10^{-2}$ (K_P reste constante car il n'y pas de changement de température)

D'où : $\xi' = 0.084$ donc, la composition du mélange à l'équilibre est :

$n_{HI} = 2-2\xi' = 1.83$ mol ;

$n_{H_2} = \xi' = 0.084$ mol ;

$n_{I_2} = 1+ \xi' = 1+ 0.084 = 1.084$ mol

Le résultat était prévisible car l'addition d'un constituant (I_2 dans ce cas) fait déplacer l'équilibre dans le sens de disparition du constituant ajouté en excès (loi de Lechatelier) donc ici vers le sens 2 (disparition de I_2 et formation de HI) donc, la dissociation de HI va diminuer donc :

$\xi' < \xi$.

Références Bibliographiques

1. R. Ouahès, B. Dévallez, Chimie générale. Alger : OPU,1993.

2. Foussard. Jean-Noël, Julien. Edmond, Mathé. Stéphane, Debellefontaine. Hubert, Les bases de la thermodynamique, 3e édition DUNOD 2015.

3. Addoun. Fatima, Thermodynamique chimique. Alger : OPU, 2000.

4. Boulekras. Nadia, Recueil d'exercices corrigés. Alger : OPU, 2010.

5. Pons. Jean- Noël, Robineau.Michel, Thermodynamique et équilibres chimiques : rappels de cours et exercices corrigés. Paris : Vuibert, 2001.

6. C. Haouy, Cours de Thermodynamique : Les machines thermiques dithermes, 2008.

7. P. Grecias, Thermodynamique, Technique et documentation, Lavoisier 1996.

8. Olivier. Perrot, Cours de thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque Département Génie Thermique et énergétique, 2011.