

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Résumé de cours et exercices corrigés de thermodynamique

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année tronc commun domaine Sciences et
Technologie et Science de la Matière

Proposé par :

M^{elle} ANNANE KAHINA

Maitre de Conférences B au Département de Chimie à l'Université Mouloud
Mammeri de Tizi-Ouzou

Année universitaire 2018/2019

Préface

Ce polycopié s'adresse aux étudiants de 1^{ère} année ST et SM et ce conformément au nouveau programme du système LMD agréé par le ministère. Il est constitué de rappels de cours avec exercices corrigés, aidant l'étudiant à comprendre et assimiler les notions et principes généraux de la thermodynamique.

Chaque chapitre commence par des rappels mettant l'accent sur les points fondamentaux du cours et accompagné par des exercices corrigés. Il comporte des exercices d'application concernant la loi du gaz parfait, le premier et le second principe de la thermodynamique et les équilibres chimiques.

Pour la rédaction de ce polycopié, j'ai utilisé de nombreux ouvrages classiques et quelques documents de certains collègues, tous disponibles à la bibliothèque de l'UMMTO dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

Liste des abréviations

Principales notations

atm : atmosphère

C°: Celsius

c: chaleur massique

C : capacité calorifique

C_P : capacité calorifique à pression constante

C_V : capacité calorifique à volume constant

d : dérivée totale

e : coefficient de performance

E_r: énergie réticulaire

f : fonction

f' : fonction dérivée

F : énergie libre

G : enthalpie libre

H : enthalpie

J : joule

K : kelvin

K_p : constante d'équilibre

Kg : kilogramme

L : chaleur latente

l : litre

M : masse

m : mètre

n : nombre de moles

P : pression

P_i : pression partielle

P_t : pression totale

Pa : pascalle

Q : quantité de chaleur

Q_c : quantité de chaleur de la source chaude

Q_f : quantité de chaleur de la source froide

R : constante des gaz parfaits

S : entropie

T : température

t : temps

U : énergie interne

V : volume

W : travail

X_i : fraction molaire

Lettres grecques

∂ : dérivée partielle

η : rendement

μ : valeur en eau

Δ : opérateur de Laplace

ρ : rendement

ν_i : le nombre stochiométrique

ξ : Avancement de la réaction

γ : coefficient adiabatique

Indices

cal : calorimètre

eq : équilibre

e : eau

ext : extérieur

f : finale

F : fusion

g : glace

i : initiale

irrév : irréversible

int : intérieur

P : à pression constante

rév : réversible

vap : vaporisation

V : à volume constant

T : à température constante

Table des matières

CHAPITRE I: NOTIONS GENERALES DE LA THERMODYNAMIQUE

RESUME DE COURS

I.1. NOTIONS PRELIMINAIRES.....	1
I.2. TEMPERATURE, NOTION INTUITIVE.....	2
I.3. GAZ PARFAIT ET PRESSION PARTIELLE.....	4
I.4. NOTION DE TRAVAIL ET DE CHALEUR.....	5

EXERCICES CORRIGES

Exercice I.1	8
Solution I.1	9
Exercice I.2.....	10
Solution I.2.....	10
Exercice I.3.....	11
Solution I.3	11
Exercice I.4.....	12
Solution I.4	12
Exercice I.5.....	13
Solution I.5	13
Exercice I.6.....	14
Solution I.6	14
Exercice I.7.....	14
Solution I.7	15
Exercice I.8.....	15
Solution I.8	16
Exercice I.9.....	17
Solution I.9	17
Exercice I.10.....	18
Solution I.10	18
Exercice I.11.....	20
Solution I.11	20

Exercice I.12.....	21
Solution I.12	22
Exercice I.13.....	23
Solution I.13	24
Exercice I.14.....	25
Solution I.14	25
Exercice I.15.....	26
Solution I.15	26
Exercice I.16.....	26
Solution I.16	27
Exercice I.17.....	27
Solution I.17	28
Exercice I.18.....	29
Solution I.18	29
Exercice I.19.....	30
Solution I.19	30
Exercice I.20.....	31
Solution I.20	31
Exercice I.21.....	33
Solution I.21	33
Exercice I.22.....	34
Solution I.22	34
Exercice I.23.....	35
Solution I.23	35
Exercice I.24.....	36
Solution I.24	36
Exercice I.25.....	37
Solution I.25	37
Exercice I.26.....	38
Solution I.26	38
Exercice I.27.....	39
Solution I.27	39
Exercice I.28.....	40

Solution I.28	41
Exercice I.29	41
Solution I.29	42
Exercice I.30	42
Solution I.30	42
Exercice I.31	44
Solution I.31	44

CHAPITRE II: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

RAPPELS DE COURS

II.1. Enoncé du premier principe	46
II.2. 1 ^{ère} et 2 ^{ème} loi de joule	46
II.3. Relation entre les capacités calorifiques	46
II.4. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique	47

EXERCICES CORRIGES

Exercice II.1.	49
Solution II.1	49
Exercice II.2	50
Solution II.2	50
Exercice II.3	51
Solution II.3	51
Exercice II.4	52
Solution II.4	53
Exercice II.5	55
Solution II.5	55
Exercice II.6	55
Solution II.6	56
Exercice II.7	57
Solution II.7	58
Exercice II.8	61
Solution II.8	61

Exercice II.9	64
Solution II.9.....	65
Exercice II.10	67
Solution II.10.....	68

CHAPITRE III: LA THERMOCHIMIE (APPLICATION DU 1^{ER} PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES)

RAPPELS DE COURS

III.1. Définition.....	73
III.2. Chaleur de réaction	73
III.3. Relation entre Q_p et Q_v	73
III.4. Etat standard	73
III.5. Loi de Hess.....	73
III.6. Loi de KIRCHHOFF.....	74
III.7. Energie de liaison	75
III.8. Énergie réticulaire d'un cristal ionique.....	75

EXERCICES CORRIGES

Exercice III.1.	76
Solution III.1	76
Exercice III.2	77
Solution III.2	77
Exercice III.3.....	78
Solution III.3	78
Exercice III.4.....	79
Solution III.4	79
Exercice III.5.....	80
Solution III.5	80
Exercice III.6.....	81
Solution III.6	81
Exercice III.7.....	82
Solution III.7	83

Exercice III.8	84
Solution III.8	84
Exercice III.9	85
Solution III.9	85
Exercice III.10	86
Solution III.10	87
Exercice III.11	88
Solution III.11	88
Exercice III.12	89
Solution III.12	90
Exercice III.13	92
Solution III.13	93
Exercice III.14	94
Solution III.14	94
Exercice III.15	95
Solution III.15	95
Exercice III.16	98
Solution III.16	98
Exercice III.17	99
Solution III.17	99
Exercice III.18	100
Solution III.18	101

CHAPITRE VI: SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

RAPPEL DE COURS

IV.1. Introduction	103
IV.2. Enoncé du second principe de la thermodynamique	103
IV.3. Application du 2 ^{ème} principe aux machines thermiques	106

EXERCICES CORRIGES

Exercice IV.1	110
---------------------	-----

Solution IV.1	110
Exercice IV.2	110
Solution IV.2	111
Exercice IV.3	111
Solution IV.3	112
Exercice IV.4	112
Solution IV.4	113
Exercice IV.5	113
Solution IV.5	114
Exercice IV.6	114
Solution IV.6	114
Exercice IV.7	115
Solution IV.7	115
Exercice IV.8	116
Solution IV.8	116
Exercice IV.9	117
Solution IV.9	117
Exercice IV.10	117
Solution IV.10	118
Exercice IV.11	119
Solution IV.11	119
Exercice IV.12	120
Solution IV.12	120
Exercice IV.13	121
Solution IV.13	121
Exercice IV.14	123
Solution IV.14	124
Exercice IV.15	126
Solution IV.15	127
Exercice IV.16	129
Solution IV.16	130
Exercice IV.17	130
Solution IV.17	131

Exercice IV.18.....	132
Solution IV.18.....	133
Exercice IV.19.....	135
Solution IV.19.....	135
Exercice IV.20.....	135
Solution IV.20.....	136
Exercice IV.21.....	137
Solution IV.21.....	137

CHAPITRE V: ENTHALPIE LIBRE ET EQUILIBRES CHIMIQUES

RAPPELS DE COURS

V.1. Enthalpie libre.....	140
V.2. Les équilibres chimiques.....	141

EXERCICES CORRIGES

Exercice V.1.	143
Solution V.1.....	143
Exercice V.2.....	143
Solution V.2.....	144
Exercice V.3.....	145
Solution V.3.....	145
Exercice V.4.....	146
Solution V.4.....	147
Exercice V.5.....	148
Solution V.5.....	148
Exercice V.6.....	150
Solution V.6.....	150
Exercice V.7.....	150
Solution V.7.....	151
Exercice V.8.....	151
Solution V.8.....	152
Exercice V.9.....	153

Solution V.9	153
Exercice V.10	154
Solution V.10	154
Exercice V.11	155
Solution V.11	156
Exercice V.12	157
Solution V.12	158
Exercice V.13	160
Solution V.13	161

CHAPITRE I : NOTIONS GENERALES
DE LA THERMODYNAMIQUE

RAPPELS DE COURS**I.1. NOTIONS PRELIMINAIRES****I.1.1. Introduction**

Le mot thermodynamique est d'origine grec, il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement.

La thermodynamique est une science qui étudie les différents états de la matière et les échanges d'énergies en général (travail W , chaleur Q) entre système et milieu extérieur. Elle est basée sur trois principes fondamentaux : Le premier principe, le second principe et le troisième principe.

Premier principe: il introduit le concept d'énergie et le principe de conservation de l'énergie d'un système isolé.

Deuxième principe: il introduit le concept d'entropie qui exprime une propriété d'évolution.

Troisième principe: L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à la température absolue (0 K) soit:

$$S(\text{corps pur cristallisé, } 0\text{K}) = 0$$

I.1.2. Système et grandeurs d'état :

Un système est une partie de l'univers que l'on désire étudier. Tout ce qui n'appartient pas au système constitue le milieu extérieur.

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

- Système ouvert : il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Système fermé : il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur mais il n'échange pas de matière.
- Système isolé : il n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique et le nombre de mole.

Les grandeurs physiques qui déterminent l'état thermodynamique d'un système peuvent être extensives ou intensives :

- ✓ Grandeurs extensives : elles dépendent de la quantité de matière (additive):
Exemple : Masse m , Nombre de moles n , Volume V .
- ✓ Grandeurs intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière.

Exemple : Température T , Pression P , Concentration C , Masse volumique ρ , volume molaire: V_m .

I.1.3. Fonctions d'état

On appelle fonction d'état, toute grandeur F dont la valeur est fixée par ses variables d'état (x, y, z, \dots) et dont la variation dépend uniquement de son état initial et son état final, c'est à dire elle est indépendante du chemin suivi au cours de son évolution.

I.1.4. Différentielle totale exacte (D.T.E)

Rappels mathématiques :

La différentielle totale d'une fonction s'exprime par rapport à toutes les variables de cette fonction. Elle est dite exacte si les dérivées croisées sont égales.

Si on considère une fonction des deux variables $f(x,y)$, la différentielle totale de cette fonction est : $df(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} dy$

On pose : $\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = A$ et $\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = B$ donc $df(x,y)$ s'écrit : $A dx + B dy$

Si les dérivées partielles croisées sont égales, c'est-à-dire : $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$, la différentielle totale df est la différentielle totale exacte d'une fonction $f(x,y)$ appelée **fonction d'état**.

Soit un système qui décrit une transformation suivant trois chemins différents : a, b et c, pour passer d'un état I vers un autre état II :

$$\int_I^{II} dF = F_{II} - F_I = \Delta F_a = \Delta F_b = \Delta F_c = \Delta F$$

La valeur de l'intégrale (ΔF) dépend uniquement de l'état initial (I) et de l'état final (II). Elle ne dépend pas du chemin suivi (a, b ou c.)

I.2. TEMPERATURE, NOTION INTUITIVE

La température est une notion intuitive qui prend naissance dans la sensation de chaud et de froid. La température d'un corps est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

Cette notion subjective est inséparable de la notion de transfert d'énergie.

Concept physique de température:

Physiquement, la température traduit l'énergie d'agitation des molécules. Augmenter la température d'un corps revient donc à augmenter l'agitation moléculaire.

Principe zéro de la thermodynamique

Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux. Ce principe permet de définir le concept de température.

Echelle de température

Pour construire une échelle de température il faut nécessairement une relation liant la température à la grandeur thermométrique x et des points fixes constituant des repères thermométriques.

- **Echelles centésimales:**

Le degré thermométrique est la centième partie de la distance entre la glace fondante et celle de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique normale.

- **Echelle Celsius :**

Est une échelle centésimale construite sur un phénomène thermométrique particulier qui est la variation de pression d'un gaz parfait à volume constant. On note les **degrés Celsius** °C.

- **Echelle Fahrenheit**

Fahrenheit est une échelle de température thermodynamique, où le point de congélation de l'eau est à 32°F et le point d'ébullition à 212°F (sous une pression atmosphérique)

32° F glace fondante \longrightarrow correspond à 0°C

212°F eau bouillante \longrightarrow Correspond à 100°C

• **Echelles absolues:**

Les échelles absolues permettent une **mesure de température**. Elles ont une réalité physique et représentent l'énergie d'agitation des molécules:

➤ **Echelle Kelvin :**

Cette échelle considère que la limite inférieure d'agitation des molécules se situe à - 273,15°C soit 0 K. kelvin est l'unité de base de la température dans le système international (SI).

$$T (\text{Kelvin}) = \theta (\text{Celsius}) + 273,15$$

$$T = \theta + 273,15$$

I.3. GAZ PARFAIT ET PRESSION PARTIELLE

Définition

Un gaz parfait est un gaz réel à faible pression. C'est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées)
- Les atomes ou molécules sont assimilés à des masses ponctuelles
- Le volume des molécules est négligeable devant celui occupé par le gaz
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont élastiques

Equation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'état d'un gaz parfait sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle : «Loi des gaz parfait»

$$PV = nRT$$

P : Pression en pascal dans le système international (SI)

V : Volume en mètre cube dans le système international (SI)

n : Quantité de matière en mole

R : Constante du gaz parfait

T : Température en Kelvin (K), ($T(k) = \theta (^{\circ}C) + 273,15$);

Mélange de gaz parfaits, pression partielle:

Un mélange de gaz est formé de différents gaz (n_i, M_i) occupant le même volume V.

On définit alors pour chaque gaz « i » une pression partielle P_i telle que la pression totale du mélange est égale à la somme des pressions partielles des gaz composants.

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i \quad \text{Loi de Dalton}$$

$$\text{Et } P_t = \frac{n_t RT}{V_t} \text{ avec } n_t = \sum_{i=1}^n n_i$$

n_i : nombre de mole du gaz « i »

n_t : nombre de moles total

P_t : pression totale

Pression partielle « P_i » : est la pression exercée par le gaz i comme s'il était seul dans le volume V : $P_i V_t = n_i RT$

Relation entre pression totale et pression partielle :

Pour exprimer la loi de Dalton, en introduisant la fraction molaire x_i

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\sum n_i \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$P_t = \sum n_i \frac{RT}{V}$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \Longrightarrow \quad p_i = x_i P_t$$

La fraction molaire x_i du gaz i dans le mélange est le rapport entre le nombre de moles de gaz i (n_i) et le nombre de moles du mélange (n_t).

I.4. NOTION DE TRAVAIL ET DE CHALEUR

Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail seront pris en considération.

Convention du signe d'énergie

- Les énergies (W , Q) reçues par le système sont > 0 (positives).
- Les énergies (W , Q) cédées par le système sont < 0 (négatives).

I.4.1. Travail des forces de pression

En thermodynamique, un travail (w) est dû à une variation du volume au cours d'une transformation que subit un système, c'est une énergie exprimée en Joule dans le système international (SI).

Le travail développé par un système passant d'un état initial (1) à un état final (2) est alors

$$\text{donné par la formule suivante: } W = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -P_{ext} dV$$

C'est l'expression générale du travail des forces de pression.

Une transformation réversible est une transformation qui peut se décrire dans les deux sens. Tous les états par lesquels passe le système sont des états d'équilibre. Une telle transformation est idéale et ne correspond pas à la réalité. Une transformation réversible est infiniment lente. Exemple : Le chauffage d'un corps et son refroidissement.

$$P_{ext} = P_{int} = P = \frac{nRT}{V}$$

Cas d'une transformation réversible isotherme

$$W_{\text{rev}} = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ or } P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

Une transformation irréversible est une transformation qui ne passe pas par une suite d'états d'équilibres; elle ne peut donc se décrire dans les deux sens. Toutes les transformations réelles sont irréversibles.

Lors d'une transformation irréversible, $P_{\text{ext}} = P_f = P_2$

$$W_{\text{irrev}} = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irrev}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

I.4.2. Notion de chaleur et de calorimétrie**Notion de chaleur**

La chaleur est une forme d'énergie qui est transférée entre un système et son environnement. Elle est exprimée en « J » ou cal.

On distingue deux types de chaleur :

✓ **Chaleur sensible :**

C'est la chaleur qui est consommée ou produite par un système lorsque sa température varie.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc dT$$

$$Q = mc(T_2 - T_1) = mc\Delta T.$$

m : masse du corps en Kg

c : chaleur massique : J/Kg.K ou cal/Kg.K

La capacité calorifique massique et capacité calorifique :

La capacité calorifique massique ou molaire « c » est une propriété physique des corps purs, est définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de masse (1Kg ou à une mole) d'un corps pour élever sa température de 1 degré

$$\text{Chaleur massique : } c = \frac{Q}{m\Delta T}; \text{ l'unité de } c : \text{J.Kg}^{-1}.\text{°K}^{-1}$$

$$\text{Chaleur molaire : } c = \frac{Q}{n\Delta T}; \text{ l'unité de } c : \text{J.mol}^{-1}.\text{°K}^{-1}$$

La capacité calorifique thermique C est le produit de la capacité calorifique massique c par sa masse. $C = mc$ où c désigne la chaleur massique du liquide ou du solide considéré (exprimée en J/K)

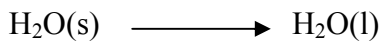
$$C = mc = nc \quad \text{et} \quad Q = C \Delta T$$

✓ **La chaleur latente « L »**

La chaleur latente est la quantité de chaleur nécessaire pour faire changer l'état physique d'un corps de masse 1Kg (chaleur latente massique) ou à 1 mole (chaleur latente molaire) à P et T constantes.

$$Q = mL = nL \quad (L : \text{cal/Kg ou cal/mol})$$

Exemple : fusion de la glace :



$$L_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad L_{\text{solidification}} = -334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Valeur en eau :

L'échange de chaleur se réalise aussi avec les accessoires du calorimètre, on appelle valeur en eau μ ou masse d'eau, la masse qui absorberait la même quantité de chaleur que les accessoires dans les mêmes conditions expérimentales

$$C_{\text{cal}} = \mu c_e$$

C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre (J/K)

c_{eau} : chaleur massique de l'eau (J/Kg.K)

μ : valeur en eau (masse d'eau) en Kg

Exercice I.1

1- Définir les notions : variables d'état, fonction d'état. Donner quelques exemples.

2- Préciser la nature de chacun des systèmes (ouvert, fermé ou isolé) :

- a. La matière solide d'une bougie allumée
- b. Un moteur à explosion en fonctionnement
- c. L'eau liquide qui bout dans une casserole
- d. Un réveil matin en train de sonner
- e. L'air contenu dans une chambre à air étanche
- f. L'eau contenue dans un vase Dewar clos.
- g. Un moteur à combustion interne
- h. Une turbine à gaz
- i. Un gaz enfermé dans un cylindre à piston mobile

3- Répondre par vrai ou faux :

- a. La température est une grandeur extensive
- b. La pression est une grandeur intensive
- c. Le volume est une grandeur intensive
- d. La masse volumique est une grandeur extensive
- e. L'énergie est une grandeur extensive
- f. Le produit entre une grandeur intensive et une grandeur extensive est une grandeur intensive
- g. Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur extensive
- h. Le carré du volume n'est ni une grandeur intensive ni une grandeur extensive.

4. Pour distinguer les variables intensives des variables extensives, deux étudiants réalisent l'expérience suivante : ils préparent chacun une solution d'acide ascorbique (vitamine C) de formule brute $C_6H_8O_6$ par dissolution d'un comprimé de vitamine C (1000) dans un litre d'eau, à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Par la suite, ils transvasent les deux solutions dans un même récipient.

De l'ensemble des variables d'état suivantes: T,P, nombre de moles, volume, concentration molaire et concentration massique, identifier les variables intensives et les variables extensives

Solution I.1

1- Variables d'état : ce sont les grandeurs physiques mesurables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système. Exemple : pression «P», température «T», volume (V)...

Fonction d'état: est une fonction de variable d'état. Cette fonction possède la propriété de ne dépendre que de l'état initial et de l'état final du système.

2-

Système	Ouvert	Fermé	Isolé
La matière solide d'une bougie allumée	+		
Un moteur à explosion en fonctionnement	+		
L'eau liquide qui bout dans une casserole	+		
Un réveil matin entrain de sonner		+	
L'air contenu dans une chambre à air étanche		+	
L'eau contenue dans un vase Dewar clos.			+
Un moteur à combustion interne		+	
Une turbine à gaz	+		
Un gaz enfermé dans un cylindre à piston mobile		+	

3-

Réponses fausses : a,c,d,f et g ; réponses justes : b,e et h

4-

Variables	Solution 1	Solution 2	Solution 1+2
Volume	$V_1=1L$	$V_2=1L$	$V=V_1+V_2=2L$ extensive
Température	$T_1=25^\circ C$	$T_2=25^\circ C$	$T=T_1=T_2=25^\circ C$ intensive
Pression	$P_1=1atm$	$P_2=1atm$	$P=P_1=P_2=1atm$ intensive
Nombre de moles	$n_1=m_1/M$	$n_2=m_2/M$	$n=n_1+n_2=2n$ extensive
Concentration molaire	$C_1=n_1/V_1$	$C_2=n_2/V_2$	$C=C_1+C_2=\frac{n_1+n_2}{V_1+V_2}$ $=\frac{2n_1}{2V_1}=C_1$ intensive
Concentration massique	$C_1=m_1/V_1$	$C_2=m_2/V_2$	$C=C_1+C_2=\frac{m_1+m_2}{V_1+V_2}$ $=\frac{2m_1}{2V_1}=C_1$ intensive

Exercice I.2

1- Déterminer les différentielles des fonctions suivantes et montrer qu'elles sont totales exactes :

$$f(x,y) = x^2 + 3xy + 2y ; \quad g(x,y) = xy^2$$

2- Soient deux différentielles δf et δg , telles que :

$$\delta f = 2xy \, dx + 2xy \, dy \quad \text{et} \quad \delta g = 2y \, dx + 2x \, dy$$

Laquelle de ces deux différentielles est totale exacte ?

Solution I.2

1) Les différentielles de f et g :

$$f(x,y) = x^2 + 3xy + 2y$$

$$g(x,y) = xy^2$$

La différentielle totale s'exprime en fonction de toutes les variables

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot dy$$

$$= (2x + 3y)dx + (3x + 2)dy$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \cdot dy$$

$$= y^2 \, dx + 2xy \, dy$$

df est une différentielle totale exacte si les dérivées secondes croisées sont égales

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 3$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3 \quad \text{donc df est une différentielle totale exacte (D.T.E)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = 2y \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 2y$$

dg est une différentielle totale exacte.

2)

$$\delta f = 2xy \, dx + 2xy \, dy$$

$$\delta g = 2y \, dx + 2x \, dy$$

$$\delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \, dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \, dy$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2y \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \right]_y \neq \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \right]_x$$

Donc δf n'est pas une différentielle totale exacte (DTE).

$$\delta g = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) \right]_x = 2 \quad \text{et} \quad \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) \right]_y = 2$$

dg est une différentielle totale exacte (DTE).

Exercice I.3

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

1- Donner l'expression différentielle de V .

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

II. La quantité de chaleur élémentaire échangée par une mole de gaz parfait avec le milieu extérieur est donnée, en fonction des variables indépendantes P et T , par l'équation

$$\text{suivante : } \delta Q = \frac{-RT}{P} dP + C_p dT$$

Où $C_p(T)$ représente la capacité calorifique molaire du gaz qui ne dépend que de la température T .

- La quantité de chaleur est-elle une fonction d'état ?

Solution I.3

$$V = \frac{bT}{P+a}$$

L'expression différentielle de V

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

Pour que dP soit une différentielle totale exacte (DTE), il faut que les dérivées secondes croisées soient égales

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{b}{P+a} \right) = \frac{-b}{(P+a)^2}$$

On remarque que l'égalité (1) est vérifiée, on peut dire que dV est une D.T.E ce qui implique que le volume (V) est une fonction d'état.

II.

Pour que δQ soit une D.T.E, il faut que l'égalité suivante soit vérifiée :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{\partial Q}{\partial P} = - \frac{RT}{P} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial T} = C_p$$

$$\text{Donc} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = - \frac{R}{P} \quad \neq \quad \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = 0$$

δQ n'est pas une D.T.E, ce qui implique que la quantité de chaleur n'est pas une fonction d'état.

Exercice I.4

Un thermomètre centésimal (échelle Celsius) indique 0°C au point de la glace fondante, et la température 100°C au point de l'eau bouillante.

Par hypothèse, l'échelle Fahrenheit se déduit de l'échelle Celsius par une relation linéaire affiné suivante : $\theta_{(F)} = a\theta_{(C)} + b$. L'échelle Kelvin se déduit de l'échelle Celsius par une relation suivante :

$$T(K) = \theta_{(C)} + 273,15.$$

- 1- Déterminer les valeurs des constantes a et b. Déduire la température 20°C en $^\circ\text{F}$ et en K.
- 2- Quelle est la température, en $^\circ\text{F}$ d'un homme bien portant ($\theta = 37,5^\circ\text{C}$).

Données : Glace fondante : $0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$, eau bouillante: $100^\circ\text{C} = 212^\circ\text{F}$, $\theta_{(F)} = \theta_{(C)} + t$

Solution I.4

$$1) \quad \theta_{(F)} = a \theta_{(C)} + b \quad \text{et} \quad T_{(K)} = \theta_{(C)} + 273,15.$$

Les valeurs des constantes a et b

$$\text{Glace fondante : } 0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$$

$$32 = a(0) + b \quad \mathbf{b=32}$$

$$\text{Eau bouillante : } 100^\circ\text{C} = 212^\circ\text{F}$$

$$212 = a \cdot 100 + 32 \quad a \cdot 100 = 180 \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{a=1,8}$$

On déduit la température 20°C en $^\circ\text{F}$ et en K :

$$\theta_{(F)} = 1,8 \theta_{(C)} + 32 \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{(F)} = (1,8 \cdot 20) + 32 = 68^\circ\text{F} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{(F)} = 68^\circ\text{F}$$

$$T_{(K)} = \theta_{(C)} + 273,15 = 20 + 273,15 = 293,15\text{K}$$

2) La température en °F d'un chat portant $\theta = 37,5^\circ\text{C}$ est :

On a $\theta_F = 1,8 \theta (^{\circ}\text{C}) + 32$

$$\theta_F = 1,8 (37,5) + 32 = 99,5^\circ\text{F} \quad \Longrightarrow \quad \theta_F = 99,5^\circ\text{F}$$

Exercice I.5

Un thermomètre à mercure, gradué linéairement, plongé dans la glace fondante, le mercure affleure à la division $n = -2$. Dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique, il affleure à la division $n = +103$

- Dans un bain tiède, le mercure affleure à la division $n = +70$. Déterminer la température $\theta (^{\circ}\text{C})$, du bain, indiquée par ce thermomètre.
- Déterminer la correction à apporter à la lecture de la division n , sous la forme $\theta - n = f(n)$. en déduire la température pour laquelle aucune correction n'est nécessaire.

Solution I.5

a) Détermination des constantes a et b :

$$\theta^{\circ}\text{C} = an + b$$

$$0 = a(-2) + b \quad \Longrightarrow \quad b = 2a$$

$$100^{\circ}\text{C} = a(103) + b$$

$$\text{Donc } 100 = 105a \quad \Longrightarrow \quad a = 100/105 = 20/21 \quad \Longrightarrow \quad a = 20/21 \text{ et } b = 40/21$$

La température $\theta (^{\circ}\text{C})$, du bain, indiquée par ce thermomètre pour $n = 70$:

$$\theta^{\circ}\text{C} = \frac{20}{21}n + \frac{40}{21}$$

$$\text{Pour } n = 70, \text{ on a } \theta^{\circ}\text{C} = \frac{20}{21}70 + \frac{40}{21} = 68,57^{\circ}\text{C} \quad \theta^{\circ}\text{C} = 68,57^{\circ}\text{C}$$

b) La correction à apporter à la lecture de la division n , sous la forme $\theta - n = f(n)$:

$$\theta - n = \frac{20}{21}n + \frac{40}{21} - n = \left(\frac{20}{21} - 1\right)n + \frac{40}{21}$$

$$\text{donc } f(n) = -\frac{n}{21} + \frac{40}{21}$$

En déduit la température pour laquelle aucune correction n'est nécessaire : on a $f(n) = 0$

$$\text{Donc : } \theta = n \quad \Longrightarrow \quad n = 40^{\circ}\text{C}.$$

Exercice I.6

Dans l'échelle de Fahrenheit, la température de la glace fondante est 32°F, celle de l'eau bouillante de 212°F, toutes deux observées sous une pression de 1 atmosphère.

- 1) Quelle est la température repérée par le même nombre dans les échelles de Fahrenheit et de Celsius ?
- 2) Quelle est la température, en °F, d'un homme bien portant ($\theta = 37,5^\circ\text{C}$)?
- 3) Quelle est la température, en °F, du mélange azéotrope glace-NaCl ($\theta = -21^\circ\text{C}$)?

Solution I.6**1) Point commun des deux échelles.****Échelle centésimale.**

Si l'on convient d'attribuer les températures :

$\theta = 0^\circ\text{C}$, à l'équilibre glace-eau, sous la pression d'une atmosphère,

$\theta = 100^\circ\text{C}$, à l'équilibre eau liquide-vapeur, sous la même pression,

Comparaison entre les deux échelles.

Entre θ et θ' on est conduit à supposer une relation linéaire : $\theta' = a + b\theta$.

D'où : $\theta = 0^\circ\text{C} \implies \theta' = 32^\circ\text{F}$

$\theta = 100^\circ\text{C} \implies \theta' = 212^\circ\text{F}$.

On en déduit : $b = \frac{(212-32)}{100} = \frac{9}{5} \text{C}(\text{°F})^{-1}$; qui donne : $\theta'_{(\text{°F})} = 32 + 1,8\theta_{(\text{°C})}$.

Point commun. On pose : $\theta = \theta'$. D'où : $\theta = \theta' = -40^\circ\text{C} = -40^\circ\text{F}$.

2) Température, en °F, d'un homme bien portant : $\theta = 37,5^\circ\text{C} \implies \theta' = 98,6^\circ\text{F}$.

3) Température, en °F, du mélange azéotrope glace-NaCl : $\theta = -21^\circ\text{C} \implies \theta' = -5,8^\circ\text{F}$

Exercice I.7

1- Donner l'équation d'état d'un gaz parfait et calculer la constante des gaz parfaits relative à une mole de gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Donner le résultat en : 1) en $\text{l.atm.mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 2) en $\text{J.mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 3) en $\text{cal. mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

2- Donner l'équivalent énergétique d'un litre atmosphère en joules et en calories.

3- Calculer le volume occupé par 10g de CO_2 à 27°C sous une pression de 2 atm.

Données: $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mole}$. $1\text{atm} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $1\text{cal} = 4,18 \text{ J}$

Solution I.7

Une mole d'un gaz pris dans les conditions normales de température et de pression occupe un volume de 22,4 l. Les conditions normales de température et de pression correspondent à une pression de 1 atmosphère et une température de 0°C.

$$PV = n RT$$

Avec $n = 1 \text{ mol}$, $T = 273 \text{ K}$,

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

Calculons la constante R :

Constante R en $\text{l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273}$$

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

Constante R en $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{1 \times 273}$$

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Constante R en calorie

$$\text{Avec } 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J} \Rightarrow R = \frac{8,31}{4,18} \Rightarrow R = 1,99 = 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

2. L'équivalent énergétique d'un litre atmosphère en joules et en calories.

$$1 \text{ l.atm} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 101,3 \text{ J}$$

$$1 \text{ l.atm} = 101,3 \text{ J}$$

$$1 \text{ l.atm} = 24,23 \text{ cal}$$

3. Le volume occupé par 10g de CO₂ à 27°C sous une pression de 2 atm :

$$PV = nRT \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10}{12 + 2(16)} = 0,227 \text{ mol}$$

$$V = \frac{0,227 \times 0,082 \times (27 + 273)}{2} = 2,795 \text{ l}$$

Exercice I.8

I. Une bouteille d'hydrogène de volume 100 l contient à 20°C un gaz parfait comprimé sous 2 bars. Calculer le nombre de moles, la masse du gaz et sa pression à 500 °C.

II. 42g d'un mélange gazeux composé d'azote et de méthane, comprend 31% en poids d'azote. Cette masse occupe un volume de 10 l à une température T=150°C.

1- Calculer les fractions molaires

2- Calculer la pression totale dans le récipient et la pression partielle de chaque gaz.

Données: $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
 $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.

Solution I.8

I. Le nombre de mole

$$PV = nRT \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{2 \times 100}{0,082 (20+273)} = 8,324 \text{ mol}$$

La masse du gaz :

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = nM = 8,324 \times 2 = 16,648 \text{ mol}$$

La pression du gaz

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad (1) \quad \text{or } V_1 = V_2 = 100\text{L}$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1} = \frac{2 (500+273)}{(20+273)} = 5,276 \text{ atm}$$

$$P_2 = 5,276 \text{ atm}$$

II. Les fractions molaires

La masse d'azote

31 g de N_2 \longrightarrow 100g du mélange

m_{N_2} \longrightarrow 42g du mélange

$$m_{\text{N}_2} = \frac{42 \times 31}{100} = 13,02 \text{ g}$$

La masse du méthane (CH_4)

$$m_{\text{CH}_4} = 42 - 13,02 = 28,98 \text{ g}$$

Calculons n_{N_2}

$$n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{13,02}{28} = 0,465 \text{ mol}$$

Calculons n_{CH_4}

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{28,98}{16} = 1,811 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4} = 0,465 + 1,811 = 2,276 \text{ mol}$$

Les fractions molaires :

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_t} = \frac{0,465}{2,276} = 0,204$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_t} = \frac{1,811}{2,276} = 0,795$$

La pression totale :

$$P_t V_t = n_t R T \rightarrow P_t = \frac{n_t R T}{V_t} = \frac{2,276 \times 0,082 \times (150 + 273)}{10} = 7,891 \text{ atm}$$

Les pressions partielles: $P_i = X_i \times P_t$

$$P_{N_2} = X_{N_2} \times P_t = 0,204 \times 7,891 = 1,609 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} \times P_t = 0,795 \times 7,891 = 6,273 \text{ atm}$$

Exercice I.9

Une bouteille en verre, de contenance égale à 1,50 l, contient de l'air à $T=20^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. L'air est composé, en masse, d'environ 80% de gaz azote (N_2) et 20% de gaz oxygène (O_2). En considérant que l'air et ses constituants sont des gaz parfaits :

1. Calculer la quantité de matière d'air (n) contenue dans cette bouteille.
2. Déterminer les quantités de matière de N_2 et O_2 contenues dans cette même bouteille.
En déduire la masse de chacun de ces deux gaz.
- 3- On chauffe à $T'=100^\circ\text{C}$ l'air contenu dans la bouteille fermée. Quelle autre grandeur physique subit également une variation ? donner sa nouvelle valeur.
- 4- On renouvelle l'expérience, cette fois-ci avec la bouteille ouverte.
 - a) Calculer la quantité de matière de gaz (n') dans la bouteille.
 - b) En déduire le volume molaire des gaz à 100°C et à la pression atmosphérique.
 - c) Quelles sont alors les masses de N_2 et de O_2 contenues dans la bouteille.

Données : $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(N) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution I.9

L'équation d'état des gaz parfaits $PV=nRT$

$$1- n = \frac{PV}{RT} \text{ avec } V = 1.5 \text{ l et } T = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$n = \frac{1 \times 1,5}{0,082 \times 293} = 0,0624 \text{ mol}$$

$$2- \text{ Soit pour le } N_2 : 0,8 \times 0,0624 = 0,0499 \text{ mol et pour le } O_2 : 0,2 \times 0,0624 = 0,0124 \text{ mol.}$$

Masse(g) = masse molaire (g/mol) x quantité de matière (mol)

$$\text{Pour } N_2 : m = 28 \times 0,0499 = 1,397 \text{ g et pour } O_2 : m = 32 \times 0,0124 = 0,396 \text{ g}$$

- 3- Le volume et la quantité de matière de gaz restent constants, si la température augmente alors la pression augmente.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0624 \times 8,31 \times (273+100)}{1,5} = 128,94 \text{ atm}$$

4- Si la bouteille reste ouverte, la pression dans la bouteille reste égale à la pression atmosphérique, mais une partie du gaz s'échappe.

$$5- n' = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 1,5 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 373} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le volume molaire des gaz à 100°C et à la pression atmosphérique est égal au volume de la bouteille (l) divisé par la quantité de matière du gaz (mol)

$$V = \frac{1,5}{0,049} = 30,612 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les masses de diazote et dioxygène contenues dans la bouteille :

Soit pour N₂: $n_{N_2} = 0,8 \times 4,9 \cdot 10^{-2} = 3,92 \times 10^{-2}$ moles

Pour O₂ : $n_{O_2} = 0,2 \times 4,9 \cdot 10^{-2} = 9,8 \times 10^{-3}$ moles.

Masse(g) = masse molaire (g/mol) x quantité de matière (mol)

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow m = n \cdot M$$

Pour N₂ : $m = 28 \times 3,92 \times 10^{-2} = 1,097\text{g}$ et pour O₂ : $m = 32 \times 9,8 \times 10^{-3} = 0,313\text{g}$

Exercice I.10

On considère le système de la figure ci- contre :

On casse la paroi séparant les gaz, la température finale dans l'enceinte à l'équilibre est de 27°C.

On supposera les gaz et le mélange comme étant parfaits.

Calculer :

1. Les pressions partielles de N₂ et He
2. La pression finale dans l'enceinte ainsi que les fractions molaires de chaque gaz.

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

N ₂	He
P ₁ = 1atm	P ₂ = 1atm
V ₁ = 2 L	V ₂ = 2 L
T ₁ = 20°C	T ₂ = 60°C

Solution I.10

Les pressions partielles de N₂ et He :

Pour N₂ :

$$P_{N_2} V_f = n_{N_2} \cdot R T_f$$

$$V_f = 2+2 = 4 \text{ l}$$

$$T_f = 27+273 = 300\text{K}$$

Le nombre de mole de N₂ :

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{1 \times 2}{0,082 (20+273)} = 0,0832 \text{ mol}$$

$$n_1 = n_{N_2} = 0,0832 \text{ mol}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T_f}{V_t} = \frac{0,0832 \cdot 0,082 \cdot 300}{4} = 0,511 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \mathbf{0,511 \text{ atm}}$$

Pour He :

$$P_i V = n_i \cdot R T_f$$

$$P_{He} V_t = n_{He} \cdot R T_f$$

$$V_t = 2+2 = 4 \text{ l}$$

$$T_f = 27+273 = 300 \text{ K}$$

Le nombre de mole de He :

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2 \quad n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_2} = \frac{1 \times 2}{0,082 (60+273)} = 0,073 \text{ mol}$$

$$n_1 = n_{He} = 0,073 \text{ mol}$$

$$P_{He} = \frac{n_{He} R T_f}{V_t} = \frac{0,073 \cdot 0,082 \cdot 300}{4} = 0,45 \text{ atm}$$

$$P_{He} = \mathbf{0,45 \text{ atm}}$$

La pression finale dans l'enceinte :

$$P_T V_t = n_t \cdot R T_f \quad P_T = \frac{n_t R T_f}{V_t}$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{He} = 0,0832 + 0,0732 = 0,1564 \text{ mol}$$

$$P_t = \frac{0,1564 \cdot 0,082 \cdot (27+273)}{4} = 0,959 \text{ atm}$$

$$P_t = \mathbf{0,959 \text{ atm}}$$

Ou bien : $P_t = P_{N_2} + P_{He} = 0,511 + 0,45 = 0,96 \text{ atm}$

Les fractions molaires:

$$P_i = x_i \cdot P_t \text{ ou } x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

Pour N₂ :

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0,0832}{0,1564} = 0,532$$

Pour He :

$$x_{He} = \frac{n_{He}}{n_t} = \frac{0,073}{0,1564} = 0,466$$

N ₂	He
P ₁ = 1atm	P ₂ = 1atm
V ₁ =2 L	V ₂ =2 L
t ₁ =20°C	t ₂ =60°C

Exercice I.11

Un récipient A de volume $V_A = 1$ litre contient de l'air à une température $T_A = 15^\circ\text{C}$ sous une pression $P_A = 0,85$ atm. Un autre récipient B de volume $V_B = 2$ litres contient également de l'air à $T_B = 20^\circ\text{C}$ sous une pression $P_B = 4,5$ atm

On réunit les 2 récipients par un tuyau de volume négligeable et on laisse suffisamment le temps pour que l'équilibre s'établisse.

- 1) Calculer la pression finale P_f de l'air dans les deux récipients si la température d'équilibre (T_e) est égale à 15°C .
- 2) Calculer les nombres de moles d'air dans chaque récipient avant le mélange, respectivement n_A et n_B et après le mélange, respectivement n'_A et n'_B .
- 3) Comparer le nombre de moles total d'air avant et après le mélange.
- 4) Déduire la quantité d'air qui a été transférée d'un récipient dans l'autre.

Données: $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution I.11

- 1) La pression finale P_f de l'air dans les deux récipients si la température d'équilibre (T_e) est égale à 15°C .

On suppose que l'air est un gaz parfait :

Avant mélange :

$$\text{Récipient A : } P_A V_A = n_A R T_A \quad n_A = \frac{P_A V_A}{R T_A} \quad (1)$$

$$\text{Récipient B : } P_B V_B = n_B R T_B \quad n_B = \frac{P_B V_B}{R T_B} \quad (2)$$

Après mélange :

$$P_f (V_A + V_B) = (n_A + n_B) R T_e \quad (3)$$

On remplace (1) et (2) dans (3)

$$P_f (V_A + V_B) = \left(\frac{P_A V_A}{R T_A} + \frac{P_B V_B}{R T_B} \right) R T_e$$

$$P_f = \left(\frac{P_A V_A}{T_A} + \frac{P_B V_B}{T_B} \right) \frac{T_e}{(V_A + V_B)}$$

$$P_f = \left(\frac{0,85 \times 1}{288} + \frac{4,5 \times 2}{293} \right) \times \frac{288}{3} = 3,23 \text{ atm}$$

$$\mathbf{P_f = 3,22 \text{ atm}}$$

- 2) Les nombres de moles d'air dans chaque récipient avant le mélange, respectivement n_A et n_B et après le mélange, respectivement n'_A et n'_B .

Avant le mélange :

$$n_A = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{0,85 \times 1}{0,082 \cdot (15+273)} = 0,036 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{P_B V_B}{RT_B} = \frac{4,5 \times 2}{0,082 \cdot (20+273)} = 0,374 \text{ mol}$$

Après le mélange:

$$n'_A = \frac{P_f V_A}{RT_e} = \frac{3,23 \times 1}{0,082 \cdot (15+273)} = 0,136 \text{ mol}$$

$$n'_B = \frac{P_f V_B}{RT_e} = \frac{3,23 \times 2}{0,082 \cdot (15+273)} = 0,273 \text{ mol}$$

3) Le nombre de moles total avant et après mélange:

$$n_A + n_B = 0,036 + 0,374 = 0,41 \text{ mol}$$

$$n'_A + n'_B = 0,136 + 0,273 = 0,51 \text{ mol}$$

4)

Récipients	A	B
Avant mélange	$n_A = 0,036$	$n_B = 0,374$
Après mélange	$n'_A = 0,136$	$n'_B = 0,273$

$n_B - n'_B = 0,101$ moles d'air ont été transférées du récipient B vers le récipient A.

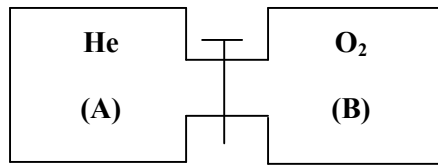
Exercice I.12

Soient deux compartiments indéformables A et B, séparés par une cloison rigide et étanche, contenant l'un de l'Hélium et l'autre de l'Oxygène. A l'instant initial nous avons ce qui suit :

Dans le compartiment A il y a de l'He sous $P_A = 4 \text{ atm}$ à $T_A = 300\text{K}$ et $V_A = 30 \text{ l}$

Dans le compartiment B il y a de l'O₂ sous $P_B = 14 \text{ atm}$ à $T_B = 400\text{K}$ et $V_B = 50 \text{ l}$

- 1) Calculer les masses d'Hélium et d'Oxygène contenues dans chaque compartiment.
- 2) Les deux compartiments sont par la suite chauffés à la température $T = 530\text{K}$, calculer alors la nouvelle pression qui règne dans les deux compartiments A et B.
- 3) On soulève la cloison séparant les deux récipients, ils sont ainsi mis en communication. Que se passe-t-il alors ? Calculer dans ce cas, la pression partielle de chaque gaz et en déduire la pression totale.
- 4) On remet la cloison en place. Calculer les masses d'Hélium et d'Oxygène dans chaque compartiment. ($R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{He}} = 4\text{g.mole}^{-1}$, $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g.mole}^{-1}$)

Solution I.12

$$P_A = 4 \text{ atm} \quad P_B = 14 \text{ atm}$$

$$V_A = 30 \text{ L} \quad V_B = 50 \text{ L}$$

$$T_A = 300 \text{ K} \quad T_B = 400 \text{ K}$$

1) Le robinet est fermé. Calculons les masses de l'He et de l'O₂ : $PV = nRT$

Pour l'He

$$n_{\text{He}} = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{4 \times 30}{0,082 \times 300} = 4,878 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad m_{\text{He}} = n_{\text{He}} \times M_{\text{He}} = 4,878 \times 4 = 19,512 \text{ g}$$

Pour l'O₂

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_B V_B}{RT_B} = \frac{14 \times 50}{0,082 \times 400} = 21,341 \text{ mol} \quad m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \times M_{\text{O}_2} = 21,341 \times 32 = 682,926 \text{ g}$$

2) La nouvelle pression qui règne dans les deux compartiments A et B pour $T = 530 \text{ K}$

$$T_A' = T_B' = T' = 530 \text{ K}$$

$$P_A' = \frac{n_A RT'}{V_A} = \frac{4,878 \times 0,082 \times 530}{30} = 7,066 \text{ atm}$$

$$P_B' = \frac{n_B RT'}{V_B} = \frac{21,341 \times 0,082 \times 530}{50} = 18,549 \text{ atm}$$

3) Lorsqu'on ouvre le robinet, les deux gaz se mélangent et ils occupent le volume total ($V_T = V_A + V_B = 30 + 50 = 80 \text{ L}$)

Calculons la pression partielle de chaque gaz :

Pour l'He :

$$P_{\text{He}} = \frac{n_A RT'}{V_A + V_B} = \frac{4,878 \times 0,082 \times 530}{30 + 50} = 2,649 \text{ atm}$$

Pour l'O₂:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_B RT'}{V_A + V_B} = \frac{21,341 \times 0,082 \times 530}{30 + 50} = 11,593 \text{ atm}$$

Pression totale

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i$$

$$P_T = P_{\text{He}} + P_{\text{O}_2} = 2,649 + 11,593 = 14,242 \text{ atm}$$

$$P_T = 14,242 \text{ atm}$$

4) Les masses d'Hélium ($m'(\text{He})$) et d'Oxygène ($m'(\text{O}_2)$) dans chaque compartiment :

Le nombre de mole de l'He dans chaque compartiment A et B :

$$n_A(\text{He}) = \frac{P_{\text{He(A)}}V_A}{RT'} = \frac{2,649,30}{0,082 \cdot 530} = 1,828 \text{ mole}$$

$$n_B(\text{He}) = \frac{P_{\text{He(B)}}V_B}{RT'} = \frac{2,649,50}{0,082 \cdot 530} = 3,047 \text{ mole}$$

Donc: $m_A'(\text{He}) = n_{(A)} \times M_{\text{He}} = 1,828 \times 4 = 9,75 \text{ g}$ $m_{(A)}'(\text{He}) = 7,312 \text{ g}$

Donc: $m_B'(\text{He}) = n_{(B)} \times M_{\text{He}} = 3,047 \times 4 = 12,188 \text{ g}$ $m_{(B)}'(\text{He}) = 12,188 \text{ g}$

Le nombre de mole de O₂ dans chaque compartiment A et B :

$$n_A(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2(A)}V_A}{RT'} = \frac{11,593 \times 30}{0,082 \times 530} = 8,002 \text{ mole}$$

$$n_B(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2(B)}V_B}{RT'} = \frac{11,593 \times 50}{0,082 \times 530} = 13,337 \text{ mole}$$

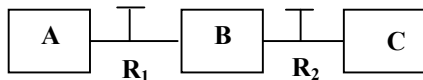
Donc: $m_{(A)}'(\text{O}_2) = n_{(A)}(\text{O}_2) \times M_{\text{O}_2} = 8,002 \times 32 = 682,848 \text{ g}$ $m_{(A)}'(\text{O}_2) = 256,064 \text{ g}$

$m_{(B)}'(\text{O}_2) = n_{(B)}(\text{O}_2) \times M_{\text{O}_2} = 13,337 \times 32 = 682,848 \text{ g}$ $m_{(B)}'(\text{O}_2) = 426,784 \text{ g}$

Exercice I.13

On considère le système constitué par les trois récipients A,B et C de volumes identiques V=3 litres et à la température T=25°C.

Les trois récipients sont reliés entre eux par des robinets R₁ et R₂.



Le récipient A contient de l'hydrogène sous la pression P_A = 1,8atm.

Le récipient B est vide P_B=0 atm.

Le récipient C contient de l'azote sous la pression P_C = 2,1atm.

- a) Calculer le nombre de mole de chaque gaz.
- b) On ouvre le robinet R₁ reliant les deux récipients A et B. calculer la pression finale de l'hydrogène.
- c) On ouvre le deuxième robinet R₂ reliant les deux récipients B et C. Les trois récipients sont alors reliés entre eux.

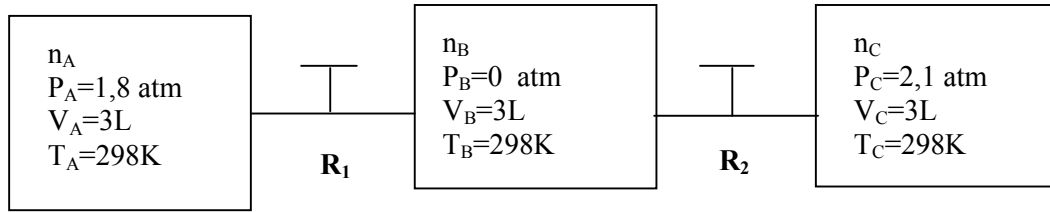
Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Données: R= 8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹ ; M_H = 1 g.mol⁻¹ ; M_{N₂} = 28g.mol⁻¹

Solution I.13

a- Calcul de n_A , n_B et n_C

Les gaz sont parfaits : $PV=nRT$



$$n_A = \frac{P_A V_A}{RT_A} \implies n_A = \frac{1,8 \times 1,013 \times 10^5 \times 3 \times 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 0,22 \text{ mol}$$

Le récipient B est vide $\implies n_B = 0 \text{ mol}$

$$n_C = \frac{P_C V_C}{RT_C} \implies n_C = \frac{2,1 \times 1,013 \times 10^5 \times 3 \times 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 0,257 \text{ mol}$$

$n_A = 0,22 \text{ mol}$; $n_B = 0 \text{ mol}$; $n_C = 0,257 \text{ mol}$

b) On ouvre le robinet R_1 , le système est composé des deux récipients $V_A + V_B$

Calcul de P_{H_2}

$$P_{H_2} V = n_{H_2} R T_A \quad P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \times R \times T_A}{V_A + V_B}$$

$$\begin{aligned} n_A &= n_{H_2} \\ V &= V_A + V_B \\ T_A &= 298K \end{aligned}$$

$$\text{AN) } n_{H_2} = \frac{0,22 \times 8,31 \times 298}{(3+3) \times 10^{-3}} = 90800,6 \text{ Pa} = 90,8 \text{ KPa}$$

$$P_{H_2} = 90,8 \text{ KPa} = 0,908 \text{ atm}$$

c) On ouvre encore le robinet R_2

$$V_T = V_A + V_B + V_C ; T = 298K$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \times R \times T}{V_T} \implies P_{H_2} = \frac{0,22 \times 8,31 \times 298}{(3+3+3) \times 10^{-3}} = 60533,73 \text{ Pa} = 60,5 \text{ KPa} \implies P_{H_2} = 60,533 \text{ KPa}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \times R \times T}{V_T} \implies P_{N_2} = \frac{0,25 \times 8,31 \times 298}{(3+3+3) \times 10^{-3}} = 68788,33 = 68,78 \text{ KPa} \implies P_{N_2} = 68,78 \text{ KPa}$$

Exercice I.14

L'air sec peut être considéré comme un gaz parfait formé par le mélange de 20% d'oxygène et 80% d'azote (%molaire).

- 1- Calculer la masse d'air qui occupe un volume de 30 litres sous une pression de 250KPa à 300K.
- 2- Calculer les pressions partielles dans les conditions de N₂ et O₂.

Solution I.14

La masse d'air :

$$PV = n_{\text{air}}RT \quad n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{air}} = \frac{250 \cdot 10^3 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300} = 3 \text{ moles}$$

$$n_{\text{air}} = \mathbf{3 \text{ mole}}$$

Le nombre de mole des constituants :

$$n_i = x_i n_t$$

Le nombre de mole de l'oxygène (O₂)

$$n_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot n_t = 0,2 \times 3 = 0,6 \text{ mole}$$

Le nombre de mole de l'azote (N₂)

$$n_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot n_t = 0,8 \times 3 = 2,4 \text{ mole}$$

La masse d'air contenue dans le récipient :

$$m_{\text{air}} = n_{\text{N}_2} \times M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} \times M_{\text{O}_2} = 2,4 \times 28 + 0,6 \times 32 = 86,4 \text{ g}$$

$$m_{\text{air}} = \mathbf{86,4 \text{ g}}$$

Les pressions partielles :

$$P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \times P_t = 0,8 \times 250 = 200 \text{ KPa}$$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \times P_t = 0,2 \times 250 = 50 \text{ KPa}$$

$$\text{Ou bien : } P_i = \frac{n_i RT}{V_t}$$

Exercice I.15

Un mélange de gaz dont la masse est égale à 0,428g est enfermé dans un récipient et y exerce 1,75 atm de pression. Il s'avère que ce mélange contient 15,6% de N₂, 46% de NO₂ ainsi que 38,4% de CO₂ (les pourcentages sont massiques).

Quelle est la pression partielle de chacun des gaz dans le mélange ?

Données : M(N)=14 ; M(C)=12 ; M(O)=16

Solution I.15

Soit un mélange de gaz ($m_t=0,428\text{g}$) contenant : 15,6%(Y_1) N_2 , 46%(Y_2) NO_2 et 38,4%(Y_3) CO_2

Y_i : pourcentage massique d'un gaz i.

$$Y_i = \frac{m_i}{m_t} \times 100 \iff m_i = \frac{Y_i \times m_t}{100}$$

La pression partielle d'un gaz i est : $P_i = X_i \cdot P_t$ (loi de dalton)

P_t : pression totale du mélange ($P_t = 1,75 \text{ atm}$)

X_i : fraction molaire d'un gaz i

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \text{ avec } n_i = \frac{m_i}{M_i} \text{ (} M_i \text{: masse molaire d'un gaz i)}$$

$$n_t = \sum_{i=1}^3 n_i \text{ et } P_i = X_i \cdot P_t$$

Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau :

Gaz i	Y_i	m_i (g)	M_i (g/mole)	n_i (moles)	X_i	P_i (atm)
N_2	15,6	0,067	28	0,0024	0,231	0,404
NO_2	46	0,197	46	0,0043	0,413	0,723
CO_2	38,4	0,164	44	0,0037	0,356	0,623
Mélange	100	0,428		0,0104	1	1,75

Exercice I.16

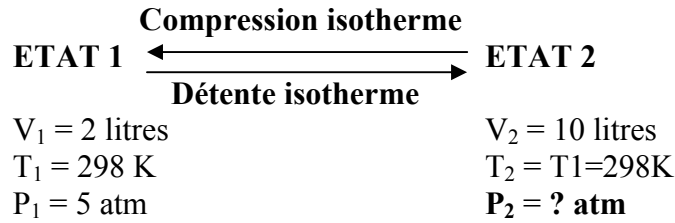
Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2).

- a) de façon réversible.
- b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue :

- c) de façon réversible.
- d) de façon irréversible.

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

Solution I.16

a) de façon réversible.

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ à chaque instant (transformation *très lente*)

$$W_{\text{rev}} = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}} = - 5 \times 2 \times \ln \frac{10}{2} = - 16,094 \text{ l.atm}$$

b) de façon irréversible.

$P_{\text{ext}} = P_{\text{finale}} = P_2 = \text{Constante}$ (transformation rapide)

A T = constante, nous avons : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ soit $P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{5 \times 2}{10} = 1 \text{ atm}$

$$W_{\text{irrev}} (12) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int P_{\text{finale}} dV = - P_{\text{finale}} \int dV = - P_2 (V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{irrev}} (12) = - 1 \times (10 - 2) = - 8 \text{ J}$$

Remarque : La détente irréversible demande beaucoup moins de travail.

c) le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue de façon réversible.

$$W_{\text{rev}} (21) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}} (21) = 16,094 \text{ J}$$

d) de façon irréversible.

$$W_{\text{irrev}} (21) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int P_{\text{finale}} dV = - P_1 (V_1 - V_2)$$

$$W_{\text{irrev}} (21) = - 5 \times 1,013 \times 10^5 (2 - 10) \times 10^{-3} = 4052 \text{ J}$$

Conclusion : La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice I.17

Une ensileuse fonctionne selon un cycle **ABCA** décrit comme suit :

1 - Le gaz parfait est amené de l'état **A** (P_A, V_A, T_A) à l'état **B** (P_B, V_B, T_B) par une transformation à volume constant. Sachant que $P_B = 2 P_A$, calculer T_B en fonction de T_A ?

2 - Le gaz subit ensuite une détente isotherme qui l'amène à un état **C** (P_C, V_C, T_C) de telle sorte que $P_C = P_A$. Calculer V_C en fonction de V_A ?

3 - Le gaz revient alors à son état initial **A** par une transformation à pression constante.

a - Faire un schéma du cycle **ABCA** dans le diagramme de **CLAPEYRON**.

b - Calculer le travail total **W** échangé par le gaz pendant le cycle **ABCA** avec le milieu extérieur. Exprimer ce travail en fonction des variables **P_A** et **V_A**

Solution I.17

1) D'après la loi des gaz parfaits on a :

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} = nR \text{ or } P_B = 2P_A \text{ et } V_B = V_A$$

$$D'où : 2 \frac{P_A V_A}{T_B} = \frac{P_A V_A}{T_A} \iff T_B = 2T_A$$

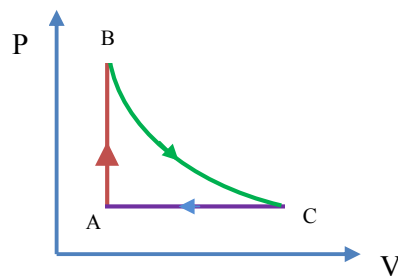
2) De B à C, le gaz subit une transformation isotherme :

$$\frac{P_C V_C}{T_C} = \frac{P_B V_B}{T_B} = nR \text{ or } P_C = P_A = \frac{P_B}{2} \text{ et } T_C = T_B$$

$$Donc \frac{P_B V_B}{T_B} = \frac{P_B V_C}{2T_B} \iff V_C = 2V_B = 2V_A$$

3)

a : Diagramme de Clapeyron



b) soit **W** le travail fournit au gaz pendant le cycle :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

Avec $W_{AB} = 0$ transformation isochore

$$W_{BC} = - \int_B^C P dV = - nRT_B \int_B^C \frac{dV}{V} = - P_B V_B \ln \frac{V_C}{V_B} = -2P_A V_A \ln 2 \text{ car la transformation est}$$

isotherme

$$W_{CA} = -P_A(V_A - V_C) = P_A V_A \text{ transformation isobare}$$

$$Donc W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = P_A V_A (1 - 2 \ln 2) = -0,386 P_A V_A$$

Exercice I.18

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

- Compression effectuée de manière réversible ;
- Compression effectuée de manière irréversible.

On considère l'azote comme un gaz parfait.

Donnée : $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution I.18

a- *Compression réversible* :

Le travail est par définition : $W = -\int P_{\text{ext}} dV$

à tout moment : $P_{\text{ext}} = P = n R T / V$

puisque le processus est isotherme : $W = -nRT \int \frac{dV}{V}$

$$\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

AN : $n = \frac{m}{M} = \frac{56}{28} = 2 \text{ moles}$

$$P_1 = 1 \text{ atm}, P_2 = 20 \text{ atm} = 20,26 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$W_{\text{rév}} = -2 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{1}{20} \Rightarrow W_{\text{rév}} = 14837,14 \text{ J} = +14,837 \text{ kJ}$$

b- *Compression irréversible*

La pression étant préalablement équilibrée à 1 atm (P_1), on augmente brusquement la pression extérieure jusqu'à 20 atm . (P_2)

$$W = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \quad \text{avec} \quad P_{\text{ext}} = 20 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad P_2 = \frac{nRT}{V_2}$$

$$\Rightarrow W = -\frac{nRT}{V_2} (V_2 - V_1) = -nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) = -nRT \left(-1 + \frac{P_2}{P_1}\right)$$

AN: $P_1 = 1 \text{ atm}, P_2 = 20 \text{ atm}, n = 2 \text{ moles} \quad \text{et} \quad T = 298 \text{ K}$

$$W_{\text{irr}} = -2 \times 8,31 \times 298 (-1 + 20) \Rightarrow W_{\text{irr}} = -94102,44 \text{ J} = -94,102 \text{ kJ}$$

Conclusion : $|W_{\text{irr}}| > W_{\text{rév}}$, Le travail n'est pas une fonction d'état ($W_{\text{irr}} \neq W_{\text{rév}}$)

Exercice I.19

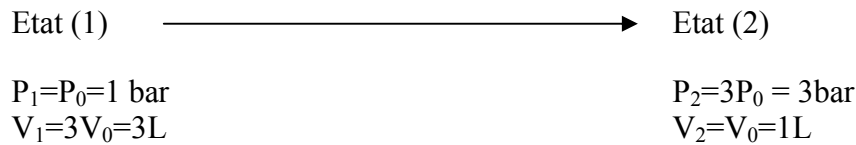
On effectue, de 3 façons différentes, une compression qui amène du diazote N₂ de l'état 1 (P₁=P₀=1 bar, V₁=3.V₀) à l'état 2 (P₂=3.P₀, V₂=V₀=1 litre). La première transformation est isochore puis isobare, la seconde est isobare puis isochore et la troisième est telle que P.V = Cte.

1°) Quelles sont les travaux échangés dans les 3 cas ?

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

Données : R= 0,082 L.atm.mol⁻¹.K⁻¹= 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Solution I.19



Calculons le travail W dans les trois cas:

Transformation 1 : (isochore + isobare)

$$W_{\text{isochore}} = 0\text{J}$$

$$W_{\text{isobare}} = - P_2(V_2-V_1) = -3 \times 1,013 \cdot 10^5 \times (1-3) \cdot 10^{-3}$$

$$W_{\text{isobare}} = 607,8\text{J}$$

$$W_1 = W_{\text{isochore}} + W_{\text{isobare}} = 607,8\text{J}$$

Transformation 2: (isobare+ isochore)

$$W_{\text{isobare}} = - P_1(V_2-V_1) = -1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (1-3) \cdot 10^{-3}$$

$$W_{\text{isobare}} = 202,6\text{J}$$

$$W_{\text{isochore}} = 0\text{J}$$

$$W_2 = W_{\text{isobare}} + W_{\text{isochore}} = 202,6\text{J}$$

Transformation 3: (isotherme)

$$PV = nRT = \text{Cste} \iff T = \text{cste}$$

$$W_3 = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = - nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$P_1 V_1 = nRT \quad \Longrightarrow \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$$

$$P_2 V_2 = nRT$$

$$W_3 = - P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = - 1 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 3 \times 10^{-3} \ln \frac{1}{3}$$

$$W_3 = 334,172 \text{ J}$$

- 2) Si on veut dépenser le moins d'énergie motrice, on choisit la transformation 2, $W_2 < W_3 < W_1$

Exercice I.20

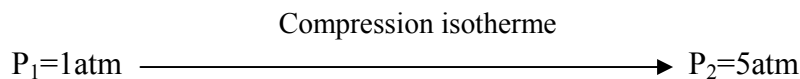
Un cylindre, fermé par un piston mobile de masse négligeable, renferme 50g d'air (gaz supposé parfait) sous une pression $P_1 = 1 \text{ atm}$ et à la température de 40°C . On opère une compression isotherme jusqu'à une pression finale $P_2 = 5 \text{ atm}$.

- a- La transformation est effectuée d'une manière réversible.
- b- La transformation est effectuée d'une manière irréversible.

- 1- Déterminer pour chacune des transformations le travail W reçu par le gaz en l.atm, en joules et en calories.
- 2- Le travail est- il une fonction d'état ?

Donnée : $M(\text{air}) = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

Solution I.20



a/ Cas d'une transformation réversible:

$$W_{\text{rev}} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = - nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = - nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$n = \frac{m}{M} \Longrightarrow W_{\text{rev}} = - \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

En 1.atm:

$$W_{\text{rev}} = - \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = - \frac{50}{29} \times 0,082 \times (40 + 273) \ln \frac{1}{5}$$

$$W_{\text{rev}} = 71,22 \text{ l.atm}$$

En joule:

$$1 \text{ l.atm} \rightarrow 101,3 \text{ J}$$

$$71,22 \text{ l.atm} \rightarrow ?$$

$$W_{\text{rev}} = 7214,62 \text{ J}$$

En calorie

$$1 \text{ cal} \rightarrow 4,18 \text{ J}$$

$$W_{\text{rev}} \rightarrow 7214,62 \text{ J}$$

$$W_{\text{rev}} = 1725,98 \text{ Cal}$$

b/ Cas d'une transformation irréversible:

$$P_2 = P_f = 5 \text{ atm}$$

$$W_{\text{irr}} = - \int_1^2 P dV = - P_f \int dV = - P_f (V_2 - V_1) \quad \text{avec} \quad P_2 = \frac{nRT}{V_2}$$

$$\Rightarrow W_{\text{irr}} = - P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = - nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{irr}} = - \frac{m}{M} RT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$= - \frac{50}{29} \times 0,082 \times (40+273) \left(1 - \frac{5}{1} \right)$$

En l.atm :

$$W_{\text{irr}} = - 177 \text{ l.atm}$$

En joule :

$$W_{\text{irr}} = - \frac{50}{29} \times 8,31 \times (40+273) \left(1 - \frac{5}{1} \right)$$

$$W_{\text{irr}} = +17938,13 \text{ J}$$

En calorie

$$W_{\text{irr}} = \frac{17938,13}{4,18} = 4291,42 \text{ Cal}$$

$$W_{\text{irr}} = 4291,42 \text{ cal}$$

2. D'après les résultats, on déduit que le travail n'est pas une fonction d'état, il dépend du chemin suivi pour passer de l'état 1 à l'état 2 ($W_{\text{rév}} \neq W_{\text{irr}}$).

Exercice I.21

Dans un calorimètre pris à la température $T_1=15,5^\circ\text{C}$, on verse une masse d'eau $m_e=90\text{g}$ à $T_e=25^\circ\text{C}$. La température d'équilibre $T_{1eq}=24,5^\circ\text{C}$. Calculer la valeur en eau μ du calorimètre.

On plonge dans l'eau du calorimètre une masse de platine $m_p=100\text{g}$ à la température $T_p=104^\circ\text{C}$. La nouvelle température d'équilibre $T_{2eq} = 27,7^\circ\text{C}$. Calculer la chaleur massique du platine (c_p).

Données : Chaleur massique de l'eau $C_e=4180 \text{ J.Kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$

Solution I.21

La valeur en eau du calorimètre :

Soient Q_1 la chaleur gagnée par le calorimètre et ses accessoires et Q_2 celle perdue par l'eau.

$$Q_1 = \mu c_e (T_{1eq} - T_1) \text{ et } Q_2 = m_e c_e (T_{1eq} - T_e)$$

Le système est isolé thermiquement : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$\mu c_e (T_{1eq} - T_1) + m_e c_e (T_{1eq} - T_e) = 0 \rightarrow \mu = - m_e \frac{T_{1eq} - T_e}{T_{1eq} - T_1}$$

$$\text{AN) } \mu = - 90 \times \frac{297,5 - 298}{297,5 - 288,5} = 5\text{g}$$

$$\mu = 5\text{g}$$

La chaleur massique du platine :

Soient Q_3 ; chaleur gagnée par le calorimètre et ses accessoires et Q_4 celle perdue par la platine.

$$Q_3 = (\mu + m_e) c_e (T_{2eq} - T_{1eq}) \text{ et } Q_4 = m_p c_p (T_{2eq} - T_p)$$

$$Q_3 + Q_4 = 0$$

$$(\mu + m_e) c_e (T_{2eq} - T_{1eq}) + m_p c_p (T_{2eq} - T_p) = 0$$

$$c_p = - \frac{(\mu + m_e) c_e (T_{2eq} - T_{1eq})}{m_p (T_{2eq} - T_p)} = - \frac{(5 + 90) \times 10^{-3} \times 4180 \times (300,7 - 297,5)}{100 \times 10^{-3} \times (300,7 - 377)} = \frac{1270,72}{7,63}$$

$$c_p = 166,542 \text{ J.Kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$$

Exercice I.22

Le vase calorimétrique d'un calorimètre est en aluminium, sa masse est $m = 50\text{g}$.

a) Calculer la capacité calorifique thermique de ce vase sachant que la chaleur spécifique massique de l'aluminium vaut 920J/Kg.K .

b) Le calorimètre contient une masse d'eau de 100g , la chaleur spécifique de l'eau est de 4180 J/Kg.K . le thermomètre et les accessoires du calorimètre ont une capacité calorifique thermique de 15J/K . Calculer la capacité calorifique totale C du calorimètre.

c) La température initiale du calorimètre contenant 100g d'eau est $T_1=17,2^\circ\text{C}$. On introduit dans le calorimètre une certaine quantité m' d'eau à la température $T_2= 100^\circ\text{C}$, la température d'équilibre s'établit à $T_e = 38,5^\circ\text{C}$. Calculer la capacité calorifique de l'eau introduite. En déduire la masse m' d'eau.

Solution I.22

a) La capacité calorifique thermique du vase :

$$C_{\text{vase}} = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}} = 50.10^{-3} \cdot 920 = 46\text{ J/K}$$

$$C_{\text{vase}} = 46\text{ J/K}$$

b) La capacité calorifique totale C du calorimètre (C_{cal}):

Soit C' la capacité calorifique thermique du thermomètre et des accessoires du calorimètre,

$$C' = 15\text{ J/K}$$

$$C_{\text{cal(tot)}} = C_{\text{vase}} + C_{\text{eau}} + C'$$

Calculons C_{eau} :

$$C_{\text{eau}} = m_e c_e = 100.10^{-3} \times 4180 = 418\text{J/K}$$

$$C_{\text{cal(tot)}} = C_{\text{vase}} + C_{\text{eau}} + C' = 46 + 418 + 15 = 479\text{ J/K}$$

$$C_{\text{cal(tot)}} = 479\text{ J/K}$$

c) La capacité calorifique de l'eau introduite :

Soit Q_1 la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre (corps froids) :

$$Q_1 = Q_{\text{calorimètre(tot)}} = C_{\text{cal(tot)}} (T_{\text{eq}} - T_1)$$

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

$$Q_2 = m' c_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_2) = C'_e (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$C'_e = m' c_{\text{eau}}$: capacité calorifique thermique de l'eau introduite

A l'équilibre $\sum Q_i = 0$ (le système eau + calorimètre est isolé thermiquement)

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$C_{\text{cal(tot)}} (T_{\text{eq}} - T_1) + m' c_e (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

$$C_{\text{cal(tot)}} (T_{\text{eq}} - T_1) = - C'_e (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

$$C'_e = - \frac{C_{\text{cal(tot)}}(T_{\text{eq}} - T_1)}{T_{\text{eq}} - T_2} = \frac{-479(38,5 - 17,2)}{(38,5 - 100)} = 165,89 \text{ J.K}^{-1}$$

$$C'_e = 165,89 \text{ J.K}^{-1}$$

La masse m' d'eau introduite est de :

$$C'_e = m' c_e \Leftrightarrow m' = \frac{C'_e}{c_e} = \frac{165,89}{4180} = 0,0396 \text{ g}$$

$$m' = 39,68 \text{ g}$$

Exercice I.23

Un calorimètre contient une masse $m_1 = 250 \text{ g}$ d'eau. La température initiale de l'ensemble est $T_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 300 \text{ g}$ d'eau à la température $T_2 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Quelle serait la température d'équilibre thermique T_e de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires était négligeable?
2. On mesure en fait une température d'équilibre thermique $T_e = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Déterminer la capacité thermique C du calorimètre et de ses accessoires.

Données : Capacité thermique massique de l'eau : $c_e = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Solution I.23

1. La température d'équilibre θ_e de l'ensemble :

La quantité de chaleur captée par l'eau froide : $Q_1 = m_1 c_e (T_e - T_1)$

La quantité de chaleur cédée par l'eau chaude : $Q_2 = m_2 c_e (T_e - T_2)$

Le système {eau + calorimètre} est isolé : $Q_1 + Q_2 = 0$.

$$m_1 c_e (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) = 0 \quad \text{d'où} \quad T_e = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

A.N): $T_e = \frac{250.(18+273) + 300.(80+273)}{250+300} = 324,818 \text{ K} \quad T_e = 324,818 \text{ K}$

2. La capacité thermique C du calorimètre et de ses accessoires:

La quantité de chaleur captée par l'eau froide et le calorimètre : $Q_1 = (m_1 c_e + C) (T_e - T_1)$

La quantité de chaleur cédée par l'eau chaude : $Q_2 = m_2 c_e (T_e - T_2)$

Le système {eau + calorimètre} est isolé : $Q_1 + Q_2 = 0$

Soit $(m_1 c_e + C) (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) = 0$

$C (T_e - T_1) = -m_1 c_e (T_e - T_1) - m_2 c_e (T_e - T_2)$

$$C = \frac{m_1 c_e (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2)}{T_1 - T_e}$$

$$\text{A.N): } C = \frac{(250 \cdot 10^{-3} \times 4180 (50 - 18)) + (300 \cdot 10^{-3} \times 4180 (50 - 80))}{18 - 50}$$

$$C = 130,625 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice I.24

On désire obtenir un bain d'eau tiède à la température $T = 37^\circ\text{C}$, d'un volume total $V = 250$ litres, en mélangeant un volume V_1 d'eau chaude à la température initiale $T_1 = 70^\circ\text{C}$ et un volume V_2 d'eau froide à la température initiale $T_2 = 15^\circ\text{C}$.

Déterminer V_1 et V_2 en supposant négligeables toutes les fuites thermiques lors du mélange.

Solution I.24

Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par l'eau chaude : $Q_1 = m_1 c_e (T - T_1)$.

Soit Q_2 la quantité de chaleur captée par l'eau froide : $Q_2 = m_2 c_e (T - T_2)$.

Le système {eau} est isolé : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$\text{soit } m_1 c_e (T_e - T_1) + m_2 c_e (T_e - T_2) = 0$$

$$\text{d'où } m_1 (T_e - T_1) + m_2 (T_e - T_2) = 0$$

La masse volumique de l'eau : $\rho = 1000 \text{ Kg.m}^{-3} = 1 \text{ Kg.l}^{-1}$ avec $V = \frac{m}{\rho} \Leftrightarrow m = \rho \times V$

$$m_1(37 - 70) + m_2(37 - 15) = 0 \quad \text{d'où } -33 \rho V_1 + 22 \rho V_2 = 0$$

D'autre part, le volume total du bain est de 250 L . On a donc :

$$V_1 + V_2 = 250$$

$$\text{D'où le système : } \begin{cases} -33 \rho V_1 + 22 \rho V_2 = 0 \Rightarrow -33 V_1 + 22 V_2 = 0 & (1) \\ V_1 + V_2 = 250 & (2) \end{cases}$$

$$\text{Résolution : de (2) : } V_2 = 250 - V_1$$

On remplace V_2 dans (1)

$$-33 V_1 + 22 (250 - V_1) = 0 \Leftrightarrow -33 V_1 - 22 V_1 + 5500 = 0$$

$$- 55 V_1 + 5500 = 0 \Leftrightarrow V_1 = 100 \text{ l} \Leftrightarrow V_2 = 250 - 100 \Leftrightarrow V_2 = 150 \text{ l}$$

Il faut donc : $V_1 = 100 \text{ l}$ d'eau froide à 15°C et $V_2 = 150 \text{ l}$ d'eau chaude à 70°C pour obtenir 250 l d'un bain à 37°C .

Exercice I.25

I. On sort un bloc de plomb de masse $m_1 = 280 \text{ g}$ d'une étuve à la température $T_1 = 98^\circ\text{C}$. On le plonge dans un calorimètre de capacité thermique $C = 209 \text{ J.K}^{-1}$ contenant une masse $m_2 = 350 \text{ g}$ d'eau. L'ensemble est à la température initiale $T_2 = 16^\circ\text{C}$. On mesure la température d'équilibre thermique $T_e = 17,7^\circ\text{C}$.

Déterminer la chaleur massique du plomb.

II. Sur un bloc de glace à 0°C , on place un morceau du plomb de 250 g à 80°C . Quelle est la masse de glace qui fond ?

Données : $C_{\text{eau}} = 4180 \text{ J/Kg.K}$; $L_f = 330 \text{ KJ/Kg}$

Solution I.25

I. Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par le bloc de plomb : $Q_1 = m_1 C_{\text{Pb}} (T_e - T_1)$.

Soit Q_2 la quantité de chaleur captée par l'eau froide et le calorimètre: $Q_2 = (m_2 c_{\text{eau}} + \mu) (T_e - T_2)$.

Le système {eau + calorimètre + plomb} est isolé : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$\text{On a : } m_1 C_{\text{Pb}} (T_e - T_1) + (m_2 C_{\text{eau}} + \mu) (T_e - T_2) = 0$$

$$\text{soit } m_1 C_{\text{Pb}} (T_e - T_1) = - (m_2 C_{\text{eau}} + \mu) (T_e - T_2)$$

$$\text{d'où : } C_{\text{Pb}} = \frac{(m_2 C_{\text{eau}} + \mu)(T_e - T_2)}{m_1 (T_1 - T_e)}$$

$$C_{Pb} = \frac{((350.10^{-3} \times 4180) + 209)(17,7 - 16)}{280.10^{-3}(98 - 17,7)} = 126,418 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_{Pb} = 126,418 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

II. La masse de la glace qui fond :

On suppose $T_{eq} = 0^\circ\text{C}$

Soit Q_f la quantité de chaleur de fusion de la glace

$$Q_f = m_g L_f$$

Soit Q_{pb} la quantité de chaleur cédée par le plomb pour faire fondre la glace

$$\begin{aligned} Q_{pb} &= -m_{pb} c_{pb} (0 - T_{pb}) \\ &= -250.10^{-3} \times 126,418 \times (0 - 80) \end{aligned}$$

$$Q_{pb} = -2528,36 \text{ J}$$

A l'équilibre : $\sum Q_i = 0 \quad Q_f + Q_{pb} = 0$

$$Q_f = -Q_{pb} \quad \Longrightarrow \quad m_{g-l} L_f = -Q_{pb} = -(-2528,36)$$

$$m_{g-l} = -\frac{Q_{pb}}{L_f} = \frac{2528,36}{330 \times 10^3} = 0,00766 \text{ Kg} = 7,661 \text{ g}$$

$$m_{g-l} = 7,661 \text{ g}$$

Exercice I.26

Un morceau de fer de masse $m_1 = 500\text{g}$ est sorti d'un congélateur à la température $\theta_1 = -30^\circ\text{C}$. Il est plongé dans un calorimètre, de capacité thermique négligeable, contenant une masse $m_2 = 200\text{g}$ d'eau à la température initiale $\theta_2 = 4^\circ\text{C}$

Déterminer l'état final d'équilibre du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre).

Données: $c_{(eau)} = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $c_{(glace)} = 2090 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $c_{(fer)} = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Chaleur latente de fusion de la glace: $L_f = 3,30.10^5 \text{ J.kg}^{-1}$.

Solution I.26

Soit Q_1 l'énergie captée par le bloc de fer pour passer de -30°C à 0°C :

$$Q_1 = m_1 C_{Fe} (0 - \theta_1) \longrightarrow Q_1 = 500.10^{-3} \times 460 (0 - (-30)) \quad Q_1 = 6900 \text{ J}$$

Soit Q_2 l'énergie cédée par l'eau pour passer de 4°C à 0°C :

$$Q_2 = m_2 C_{eau} (0 - \theta_2) \longrightarrow Q_2 = 200.10^{-3} \times 4180 (0 - 4) \quad Q_2 = -3344 \text{ J}$$

$|Q_1| > |Q_2|$ L'énergie captée par le fer est supérieure à celle cédée par l'eau pour monter sa température jusqu'à 0 °C. Une partie de l'eau va donc geler pour céder de l'énergie thermique au bloc de fer.

Soit Q l'énergie cédée par cette eau pour geler.

Le système {eau + fer} est isolé : $Q + Q_1 + Q_2 = 0$ soit $Q = -Q_1 - Q_2$

$$\text{A.N):} \quad Q = -6900 - (-3344) \quad \mathbf{Q = -3556 \text{ J}}$$

Soit m la masse d'eau gelée. $Q = m L_s$ soit $m = \frac{Q}{L_s}$ avec : $L_s = -L_f$

$$\text{A.N):} \quad m = \frac{-3556}{-3,30 \cdot 10^5} = 0,0107 \text{ Kg}$$

$$\mathbf{m = 10,77g}$$

Le système est donc composé de : **500 g de fer à la température de 0 °C ;**

10,77 g de glace à la température de 0 °C ;

200 - 10,77 = 189,23 g d'eau à la température de 0 °C.

Exercice I.27

Un calorimètre de capacité thermique $C = 150 \text{ J.K}^{-1}$ contient une masse $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau à la température initiale $T_1 = 50 \text{ °C}$. On y place un glaçon de masse $m_2 = 160 \text{ g}$ sortant du congélateur à la température $T_2 = -23 \text{ °C}$.

Déterminer l'état final d'équilibre du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre).

Données: $C_e = 4180 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $L_f = 3,30 \cdot 10^5 \text{ J.Kg}^{-1}$

Solution I.27

On suppose $T_{eq} = 0$ puis on calcule la quantité de chaleur reçue par le bloc de glace celle cédée par l'eau et le calorimètre.

Soit Q_1 l'énergie cédée par l'eau et le calorimètre pour passer de $T_1 = 50 \text{ °C}$ à $T_e = 0 \text{ °C}$.

$$Q_1 = (m_1 c_e + C) (T_e - T_1)$$

$$Q_1 = (200 \cdot 10^{-3} \times 4180 + 150) (0 - 50) \quad \mathbf{Q_1 = -49300 \text{ J.}}$$

Soit Q_2 l'énergie captée par le bloc de glace pour passer de $T_2 = -23\text{ °C}$ à $T_e = 0\text{ °C}$ (solide).

$$Q_2 = m_2 c_g (T_e - T_1).$$

$$Q_2 = 160 \cdot 10^{-3} \times 2090 \times (0 - (-23)) \quad \mathbf{Q_2 = 7691,20\text{ J.}}$$

Soit Q_2' la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre toute la glace :

$$Q_2' = Q_2 + mL_f = 7691,20 + 160 \cdot 10^{-3} \cdot 3,30 \cdot 10^5 = 60491,2\text{ J}$$

$$\mathbf{Q_2' = 60491,2\text{ J}}$$

La quantité de chaleur cédée par l'eau et le calorimètre est insuffisante pour faire fondre toute la glace $|Q_1| < Q_2'$.

- L'état final d'équilibre du système (température finale, masse des différents corps présents dans le calorimètre) :

La totalité de la glace ne fondra pas et la température du système sera donc $T_e = 0\text{ °C}$.

Soit m la masse de glace qui va fondre et soit Q l'énergie captée par cette glace.

Le système {eau + glace + calorimètre} est isolé : $Q + Q_1 + Q_2 = 0$ soit : $Q = -Q_1 - Q_2$

$$\text{A.N):} \quad Q = -(-49300) - 7691,2 \quad \Longrightarrow \quad Q = 41608,80\text{ J}$$

$$Q = m L_f \quad m = \frac{Q}{L_f} \quad m = \frac{41658,8}{3,30 \cdot 10^5} = 126 \cdot 10^{-3}\text{ kg} = 126\text{ g}$$

Le système est donc composé de : **160 - 126 = 34g de glace à la température de 0°C.**

200 + 126 = 326g d'eau à la température de 0°C.

Exercice I.28

A- Dans un calorimètre adiabatique contenant initialement 1Kg d'eau à 15°C, on verse 1 Kg d'eau à 65°C. La température finale est de 38,8°C.

Calculer la capacité calorifique du calorimètre.

B- On reprend le calorimètre contenant 1Kg d'eau à 15°C ; on y met 50g de glace à 0°C. La température finale étant 10,9°C, calculer la chaleur latente de fusion de la glace.

Donnée: Chaleur massique de l'eau : $c = 4180\text{ J/Kg.K}$

Solution I.28**A) La capacité calorifique du calorimètre (C_{cal}):**

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

$$Q_1 = Q_{eau} + Q_{calorimètre} = (m_1 c_{eau} + C_{cal}) (T_{eq} - T_1)$$

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

$$Q_2 = m_2 c_{eau} (T_{eq} - T_2)$$

A l'équilibre $\sum Q_i = 0$ (le système eau + calorimètre est isolé)

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_e (T_{eq} - T_1) + C_{cal} (T_{eq} - T_1) + m_2 c_e (T_{eq} - T_2) = 0$$

$$C_{cal} = \frac{(-m_2 c_e (T_{eq} - T_2) - m_1 c_e (T_{eq} - T_1))}{(T_{eq} - T_1)}$$

$$C_{cal} = \frac{(-1 \times 4180(38,8 - 65)) - 1 \times 4180(38,8 - 15)}{38,8 - 15} = 421,512 \text{ J.K}^{-1}$$

$$C_{cal} = 421,512 \text{ J.K}^{-1}$$

B) La chaleur latente de fusion de la glace (L_f) :

Q_1 est la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre :

$$Q_1 = Q_{eau} + Q_{calorimètre} = (m_1 c_e + C_{cal}) (T_{eq} - T_1)$$

Q_2 est la quantité de chaleur reçue par la glace pour passer de 0°C à T_{eq}

$$Q_2 = Q_{fusion} + Q'$$

$$\text{Avec } Q_{fusion} = m_g L_f \quad \text{et} \quad Q' = m_{glace fondue} \cdot c_e \cdot (T_{eq} - 0)$$

$$\text{Donc } Q_2 = m_g L_f + m_{glace fondue} \cdot c_e \cdot (T_{eq} - 0)$$

A l'équilibre $\sum Q_i = 0$ (le système eau + glace + calorimètre est isolé) : $Q_1 + Q_2 = 0$

$$(m_1 c_e + C_{cal}) (T_{eq} - T_1) + m_g L_f + m_{glace fondue} \cdot c_e \cdot (T_{eq} - 0) = 0$$

$$L_f = [(-m_{glace fondue} \cdot c_e \cdot (T_{eq} - 0) - (m_1 c_e + C_{cal}) (T_{eq} - T_1))] / m_g$$

$$L_f = [(-50 \cdot 10^{-3} \times 4180 \times (10,9 - 0)) - (1 \cdot 4180 + 421,51)(10,9 - 15)] / 50 \cdot 10^{-3}$$

$$L_f = 331,76 \cdot 10^3 \text{ J/Kg}$$

Exercice I.29

On place 100 g de carbone (diamant) dans un calorimètre à 15°C . Le vase calorimétrique étant en aluminium et a une masse de 200g. Un apport de chaleur $Q = 2,59 \text{ KJ}$, augmente la température de l'ensemble à 28°C . Déterminer la chaleur spécifique (massique) du carbone.

Donnée: chaleur spécifique de l'aluminium $c_{Al} = 0,9 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Solution I.29

Détermination de la chaleur spécifique du carbone :

Le système est isolé $\sum Q_i = 0$

$$Q = m_{\text{dia}}c_{\text{dia}} (T_f - T_i) + m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_f - T_i)$$

$$m_{\text{dia}}c_{\text{dia}} (T_f - T_i) = \frac{Q - (m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_f - T_i))}{m_{\text{dia}}(T_f - T_i)}$$

$$c_{\text{dia}} = \frac{m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_f - T_i) - Q}{m_{\text{dia}}(T_f - T_i)}$$

$$c_{\text{dia}} = \frac{2,59 - (200 \times 10^{-3} \times 0,9(28 - 15))}{100 \times 10^{-3}(28 - 15)} = 0,192 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$c_{\text{dia}} = 0,192 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Exercice I.30

- a- Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre un bloc de glace de 10Kg dont la température initiale est de -10°C.
- b- Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour convertir entièrement en vapeur à 110°C, 5Kg de glace à -20°C.
- c- Calculer la quantité de chaleur à enlever à 5Kg de vapeur à 110°C pour la convertir entièrement en glace à -20°C.

Données : la pression est supposée constante

Chaleur spécifique de l'eau $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

Chaleur spécifique de la glace $c_{\text{glace}} = 2,089 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

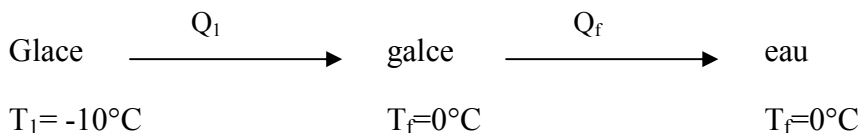
Chaleur spécifique de la vapeur d'eau $c_{\text{vapeur}} = 1,963 \text{ KJ.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur latente massique de fusion de la glace $L_f = 333 \text{ KJ.Kg}^{-1}$

Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau $L_v = 2255 \text{ KJ.Kg}^{-1}$

Solution I.30

- a) La quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre un bloc de glace de -10°C :



Soit Q_1 la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la glace de -10°C à 0°C :

$$Q_1 = m_g c_g (0 - (-10))$$

Soit Q_f la quantité de chaleur de fusion de la glace :

$$Q_f = m_{g-l} L_f$$

Q_c est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la glace de -10°C à 0°C liquide.

$$Q = Q_1 + Q_f$$

$$= m_g c_g (0 - (-10)) + m_{g-l} L_f$$

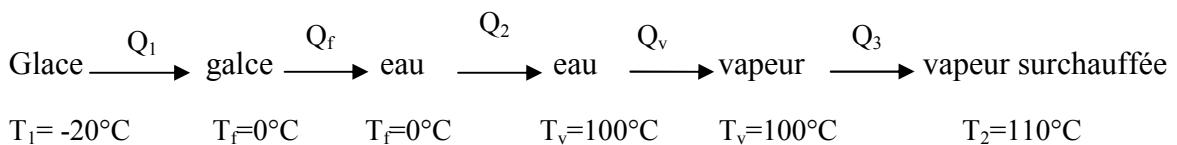
$$= m_g (10 C_g + L_f)$$

$$= 10 \cdot (10 \times 2,089 + 333) = 3538,9 \text{ KJ}$$

$$\mathbf{Q = 3538,9 \text{ KJ}}$$

b) La quantité de chaleur (Q_T) nécessaire pour convertir entièrement 5Kg de glace à -20°C en vapeur à 110° :

$$m_{\text{eau}} = m_{\text{glace}} = m_{\text{vapeur}} = 5 \text{ Kg}$$



$$Q_T = Q_1 + Q_f + Q_2 + Q_v + Q_3$$

$$Q_1 = m_g c_g (0 - (-20))$$

$$Q_f = m_g L_f$$

$$Q_2 = m_g c_{\text{eau}} (100 - 0)$$

$$Q_v = m_{\text{eau}} L_v$$

$$Q_3 = m_v c_v (110 - 100)$$

$$\begin{aligned} Q_T &= m_g c_g (0 - (-20)) + m_g L_f + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (100 - 0) + m_{\text{eau}} L_v + m_v c_v (110 - 100) \\ &= (5 \times 2,089 \times 20) + (5 \times 333) + (5 \times 4,18 \times 100) + (5 \times 2255) + (5 \times 1,963 \times 10) \\ &= 208,9 + 1665 + 2090 + 11275 + 98,15 \end{aligned}$$

$$\mathbf{Q_T = 15336,65 \text{ KJ}}$$

c) La quantité de chaleur à enlever à 5Kg de vapeur à 110°C pour la convertir entièrement en glace à -20°C : c'est le processus inverse.

$$\mathbf{Q'_T = - 15336,65 \text{ KJ} = - Q_T}$$

Exercice I.31

1 – Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de 20°C à 60°C d'un bloc en acier de masse 0,5Kg et de chaleur massique égale à 475 J.Kg⁻¹.K⁻¹.

2 – Calculer la température d'équilibre obtenue lorsque le bloc précédent chauffé à 60°C est introduit dans 1 litres d'eau de température initiale 20°C et de chaleur massique C_{eau} = 4,18 KJ.Kg⁻¹.K⁻¹. On admet que le bloc et l'eau constituent un système isolé.

Dans l'intervalle de température considéré la masse volumique de l'eau est supposée être égale à 1Kg.L⁻¹.

Solution I.31

1 – Quantité de chaleur Q(acier)

$$Q_{\text{acier}} = m c(T_f - T_i)$$

$$Q_{\text{acier}} = 0,5 \times 475 (60 - 20) = 9500\text{J}$$

$$Q_{\text{acier}} = 9,5 \text{ KJ}$$

2 – Le système isolé, on applique le principe zéro de la thermodynamique :

$$\sum Q_i = 0 \Leftrightarrow Q_{\text{acier}} + Q_{\text{eau}} = 0$$

$$Q_{\text{acier}} = m_{\text{acier}} \times c_{\text{acier}} (T_{\text{éq}} - T_{i(\text{acier})})$$

$$Q_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \times c_{\text{eau}} (T_{\text{éq}} - T_{i(\text{eau})})$$

$$Q_{\text{acier}} + Q_{\text{eau}} = 0$$

$$m_{\text{acier}} \cdot c_{\text{acier}} (T_{\text{éq}} - T_{i(\text{acier})}) + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} (T_{\text{éq}} - T_{i(\text{eau})}) = 0$$

$$T_{\text{éq}} = \frac{m_{\text{acier}} c_{\text{acier}} T_{i(\text{acier})} + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} T_{i(\text{eau})}}{m_{\text{acier}} c_{\text{acier}} + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}}$$

$$T_{\text{éq}} = \frac{0,5 \times 0,475 \times 333 + (1 \times 4,18 \times 293)}{(0,5 \times 0,475) + (1 \times 4,18)} = 295,148 \text{ K} = 22,14^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{éq}} = 295,148 \text{ K} = 22,14^\circ\text{C}$$

***CHAPITRE II: PREMIER PRINCIPE DE
LA THERMODYNAMIQUE***

RAPPELS DE COURS**II.1. Enoncé du premier principe :**

« La variation de l'énergie interne ΔU d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail (W) et de la quantité de chaleur (Q) échangée avec le milieu extérieur ».

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Il peut s'exprimer de plusieurs façons :

❖ *Principe de conservation :*

L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer sous forme de chaleur (Q) et du travail (W).

❖ *Principe d'équivalence :*

La variation de l'énergie interne ΔU le long d'une transformation cyclique est nulle. L'état initial et l'état final sont confondus. Donc :

II.2. 1^{ère} et 2^{ème} loi de joule

Energie interne d'un gaz parfait

Un gaz parfait obéit à la loi de Joule : L'énergie interne dépend uniquement de la température, sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant. Si C_v est constante

$$\Delta U = nC_v \Delta T \qquad \qquad \qquad 1^{\text{ère}} \text{ loi de joule}$$

La fonction enthalpie H :

On définit une fonction d'état appelée « enthalpie » notée « H » tel que :

$$H = U + PV$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

$$\Delta H = Q_p \text{ si } C_p \text{ est constant} \quad \Delta H = nC_p \Delta T \qquad \qquad \qquad 2^{\text{ème}} \text{ loi de joule}$$

II.3. Relation entre les capacités calorifiques molaires (relation de Mayer)

$C_p - C_v = nR$. Relation de mayer

On définit le rapport : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

γ : c'est une constante qui dépend de la nature du gaz

Remarque :

Pour tous les gaz $\gamma > 1$

Pour les gaz monoatomiques, $\gamma = 5/3 = 1,66$

Pour les gaz diatomiques, $\gamma = 7/5 = 1,4$

	C_v	C_p	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
Gaz monoatomique (He, Ne..)	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,66
Gaz diatomique (H ₂ , O ₂ , CO..)	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,4

Détermination de C_v et C_p :

$$\begin{cases} C_p - C_v = R \dots \dots \dots (1) \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \dots \dots \dots (2) \end{cases}$$

D'après (2) : $C_p = \gamma C_v$, on remplace C_p dans (1)

$$\gamma C_v - C_v = R \iff (\gamma - 1) C_v = R \iff C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

C_p et C_v sont exprimés en J/mol.K.

II.4. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique

➤ *Transformations isobare*

Dans ce cas : $P = \text{constante} \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$, d'où $\Delta U = W + Q \iff \Delta U = -P(V_2 - V_1) + Q_p$

$\Rightarrow Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$; on constate que Q_p s'écrit comme une différence d'une fonction d'état ($U + PV$). Cette fonction est appelée Enthalpie notée H.

➤ *Transformations isochore*

Le travail est nul: $\delta W = -P_{ext} dV = 0$ (car $V = \text{cte}$ donc $dV = 0$) La variation d'énergie interne se réduit à la quantité de chaleur échangée : $dU = \delta Q$ et $\Delta U = Q_v$

➤ *Transformations isotherme*

$T = \text{constante} \Rightarrow dT = 0$

$\Delta U = n c_v dT = 0$

$\Delta H = n c_p dT = 0$

$\Delta U = W + Q = 0 \iff W = -Q$

$W = - \int P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

➤ Compression adiabatique réversible

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) : $dU = \delta Q + \delta W = -P_{ext} dV$

Cette formule décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de Laplace

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de la température et du volume ainsi qu'en fonction de la température et la pression:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = cste$$

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = cste$$

Le tableau ci-dessous rassemble les expressions des énergies échangées pour les différentes transformations réversibles :

Transformations réversibles	Loi	ΔU	ΔH	W	Q
ISOTHERME (T=Cste)	PV= Cste $P_1 V_1 = P_2 V_2 = Cste = nRT$	0	0	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
ISOBARE (P= Cste)	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{nR}{P}$	$nc_v(T_2-T_1)$	$\gamma \Delta U$	$\Delta U - Q = -P(V_2-V_1) - nR(T_2-T_1)$	ΔH
ISOCHORE (V= Cste)	$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V}$	$nc_v(T_2-T_1)$		0	ΔU
ADIABATIQUE (Q=0)	$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$	$nc_v(T_2-T_1)$ $\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$		ΔU $\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$	0

Exercice II.1

1- Que signifie la relation : $\Delta U = W + Q$?

2- Quelles transformations caractérisent les expressions suivantes ?

a/ $\Delta U = W$

b/ $\Delta U = Q$

c/ $Q = -W$

d/ $\Delta H = Q$

e/ $-P_{ext} \Delta V = 0$

f/ $\Delta H = 0$

3- Calculer la variation d'énergie interne des systèmes suivants :

- Un système qui absorbe une chaleur de 2 KJ et fournit un travail de 500 J

- Un gaz maintenu à volume constant et qui cède une chaleur de 5 KJ

- Un gaz comprimé de manière adiabatique par un travail de 80 J

Solution II.1

1) Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie : lors d'une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme algébrique des travaux et transferts thermiques échangés.

2)

a/ $\Delta U = W$, Transformation adiabatique ($Q=0$)

b/ $\Delta U = Q$, Transformation isochore ($W=0$)

c/ $Q = -W$, Transformation isotherme ($\Delta U = 0$)

d/ $\Delta H = Q$, Transformation isobare

e/ $-P_{ext} \Delta V = 0$, Transformation isochore

f/ $\Delta H = 0$, Transformation isotherme

3)

Un système qui absorbe une chaleur de 2 KJ et fournit un travail de 500 J :

La variation de l'énergie interne est donnée par : $\Delta U = W + Q$.

- Dans le cas où le système absorbe une quantité de chaleur $Q=+2000$ J et fournit un travail au milieu extérieur $W= -500$ J.

Il en résulte :

$$\Delta U= -500+2000 = +1500\text{J}=1,5\text{KJ}$$

- Un gaz maintenu à volume constant ($V=0$) implique un travail nul ($W=0\text{J}$), par contre il cède au milieu extérieur une quantité de chaleur $Q= -5$ kJ.

Alors : $\Delta U= Q = -5\text{KJ}$

- Pour une compression adiabatique ($Q=0$), le travail accompli est 80 J. La variation en énergie interne est :

$Q=0$ (adiabatique)

$\Delta U= W+Q= W= 80\text{J}$.

Exercice II.2

On chauffe un récipient contenant 6g d'hydrogène supposé parfait dont la température s'élève de 15 °C à 30 °C. On donne pour H_2 , $\gamma= 1,4$. Calculer :

1. La variation d'énergie interne du gaz au cours de cet échauffement.
2. La quantité de chaleur reçue par le gaz s'il a fourni un travail de 264 joules.

Donnée : $R= 8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹ ; $M_{H_2}= 2$ g.mole⁻¹

Solution II.2

1. La variation d'énergie interne du gaz au cours de cet échauffement.

$$\Delta U= n \times C_v \times \Delta T$$

Calcul de n :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6}{2} = 3 \text{ mole}$$

Détermination de C_v

Relation de mayer : $c_p - c_v = R$.

On définit le rapport : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

$$\begin{cases} C_p - C_v = R \dots \dots \dots (1) \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \dots \dots \dots (2) \end{cases}$$

D'après (2) : $C_p = \gamma C_v$, on remplace C_p dans (1)

$$\gamma C_v - C_v = R \implies (\gamma - 1) C_v = R \implies C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\Delta U = n \times c_v \times \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T = 3 \times \frac{8,31}{0,4} \times 15 = 936 \text{ J}$$

$$\Delta U = 936 \text{ J}$$

2. La quantité de chaleur reçue par le gaz s'il a fourni un travail de 264 joules :

$$\Delta U = W + Q \implies Q = \Delta U - W, \quad W = -264 \text{ J (signe - car le système fournit du travail)}$$

$$Q = \Delta U - W = 936 - (-264) = 1200 \text{ J}$$

$$Q = 1200 \text{ J.}$$

Exercice II.3

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'hélium (gaz parfait monoatomique) dans les conditions (P_1, V_1) . On opère une compression adiabatique de façon réversible qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2) . Sachant que : $P_1 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $V_1 = 10 \text{ l}$, $P_2 = 3 \text{ bar}$.

Déterminer :

- 1- Le volume final du gaz V_2
- 2- Le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur
- 3- La variation d'énergie interne du gaz
- 4- Déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale.

Données : $\gamma = \frac{5}{3}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$

Solution II.3

1- Il s'agit d'une transformation adiabatique :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\text{On écrit : } \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2} \implies \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \implies V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \implies V_2 = 10 (0,333)^{\frac{1}{1,66}} \text{ avec } \gamma = 1,66$$

$$\text{Donc } V_2 = 5,169 \text{ l}$$

2- Le travail élémentaire des forces de pression :

$$W_{1-2} = - \int_1^2 P dV = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$W_{1,2} = \frac{(3 \times 10^{-3} \times 5,17 \cdot 10^{-3}) - (10^5 \times 10^{-2})}{1,66 - 1} = 826,5 \text{ J}$$

$$W_{1,2} = 826,5 \text{ J}$$

3- D'après le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$\Delta U = Q + W$$

Pour une transformation adiabatique $Q=0$

$$\text{Donc } \Delta U = W$$

$$\Delta U = 826,5 \text{ J}$$

4- La variation d'énergie interne est donnée par la relation :

$$\Delta U = n c_v \Delta T \quad n = \frac{m}{M} = \frac{2}{4} = 0,5 \text{ mole}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{n c_v} = \frac{\Delta U}{n C_v} \quad \text{avec } C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,31}{1,66 - 1} = 12,59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta T = \frac{826,5}{0,5 \times 12,59} = 131,29 \text{ K}$$

$$\Delta T = 131,29 \text{ K.}$$

Exercice II.4

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

- 1) détente isotherme réversible
- 2) détente isotherme irréversible
- 3) détente adiabatique réversible
- 4) détente adiabatique irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

$$\text{Données : } C_v = \frac{3}{2} R \text{ et } C_p = \frac{5}{2} R ; R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : Pour les cas des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (Cas 3 et 4), on établira les relations servant aux calculs.

Solution II.4

1. Détente isotherme réversible :

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K car la transformation est isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \text{ car la transformation est isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

$$W_{\text{rev}}(12) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{rev}}(12) = 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{5}{1} = 3 \text{ 985,57 J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \text{ soit } Q = - W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q_{\text{rev}(12)} = -3 \text{ 985,57 J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$\text{détente isotherme donc : } \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme irréversible

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K car la transformation est isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \text{ car la transformation est isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\begin{aligned} W_{\text{irrev}}(12) &= - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int P_{\text{finale}} dV = - P_{\text{finale}} \int dV = - P_2 (V_2 - V_1) \\ &= - P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = - nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) = 1 \times 8,31 \times 298 \left(\frac{1}{5} - 1 \right) = - 1981,104 \text{ J} \end{aligned}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \text{ soit } Q = - W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q_{\text{irrev}}(12) = 1981,104 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

a) Température finale du gaz :

$$PV^\gamma = \text{constante} \text{ (loi de Laplace)} \quad (1)$$

En remplaçant V par $\frac{RT}{P}$ dans la relation (1), on obtient :

$$P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma P^{(1-\gamma)} T^\gamma = \text{constante} \quad (2)$$

Donc $P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \Leftrightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

Pour un gaz monoatomique, on a : $C_v = \frac{3}{2} R$ et $C_p = \frac{5}{2} R$ donc $\gamma = \frac{5}{3} = 1,66$

$$T_2 = 298 \times \left(\frac{5}{1}\right)^{-0,4} = 156,54 \text{ K}$$

$T_2 = 156,54 \text{ K}$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente adiabatique :

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (156,54 - 298) = - 1763,29 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) Quantité de chaleur Q mise en jeu : **Q = 0**

d) Travail effectué par le gaz pendant la détente adiabatique réversible :

$$W = \Delta U = - 1763,29 \text{ J.mol}^{-1}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente adiabatique réversible :

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (156,54 - 298) = - 2 938,83 \text{ J.mol}^{-1}$$

$\Delta H = 2 938,83 \text{ J.mol}^{-1}$

4. Détente adiabatique irréversible

1. Température finale du gaz :

$$dU = \delta W \text{ car } \delta Q = 0$$

$$C_v dT = - PdV$$

$$nC_v(T_2 - T_1) = - P_2(V_2 - V_1) \Leftrightarrow nC_v(T_2 - T_1) = - P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1}\right) \text{ avec } n=1$$

$$C_v T_2 - C_v T_1 = - P_2 \frac{RT_2}{P_2} + P_2 \frac{RT_1}{P_1}$$

$$T_2 \underbrace{(R + C_v)}_{C_p} = RT_1 \frac{P_2}{P_1} + C_v T_1 \quad \Leftrightarrow \quad T_2 C_p = RT_1 \frac{P_2}{P_1} + C_v T_1$$

$$T_2 = \frac{T_1(R \frac{P_2}{P_1} + C_v)}{C_p} = \frac{298(8,31 \cdot \frac{1}{5} + \frac{3}{2} \cdot 8,31)}{\frac{5}{2} \times 8,31} = 202,63 \text{ K}$$

$T_2 = 202,63 \text{ K}$

2. Variation de l'énergie interne du gaz :

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (202,63 - 298) = - 1188,78 \text{ J.mol}^{-1}$$

3. Quantité de chaleur Q mise en jeu : **Q = 0**

4. Travail effectué par le gaz : $\Delta U = W = - 1188,78 \text{ J.mol}^{-1}$

5. Variation d'enthalpie du gaz :

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (202,63 - 298) = - 1 981,31 \text{ J.mol}^{-1}$$

Exercice II.5

En hiver et afin d'éviter le gel, on chauffe une serre contenant 812 g d'air (gaz supposé parfait) dont la température s'élève de 2° C à 16° C. Calculer :

a - la variation d'énergie interne de l'air au cours de cet échauffement ?

b - la quantité de chaleur reçue par le gaz, si ce dernier a fourni un travail de 846,4 joules.

Données: $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$

Solution II.5

a - La variation d'énergie interne de **n moles** de gaz parfait : $\Delta U = n C_V \Delta T$

L'air est un gaz parfait diatomique : $C_V = \frac{5}{2} R$ donc :

$$\Delta U = \frac{m}{M} \times \frac{5}{2} \times R \times \Delta T = \frac{812}{29} \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (16 - 2) = 8143,8 \text{ J}$$

$$\Delta U = \mathbf{8143,8 \text{ J}}$$

b - On a: $\Delta U = W + Q$

La quantité de chaleur échangée par le gaz (l'air) est :

$Q = \Delta U - W$ or $W = - 846,4$ car l'air a fourni un travail,

d'où $Q = 8143,8 - (- 846,4) = 8990,2 \text{ J}$

$$Q = \mathbf{8990,2 \text{ J}}$$

Exercice II.6

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2.10^5 \text{ Pascal}$, $V_0 = 14 \text{ litres}$.

On fait subir successivement à ce gaz:

- une détente 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 (P_0, V_0).

a - A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. Représenter le cycle de transformation dans le diagramme (**P, V**).

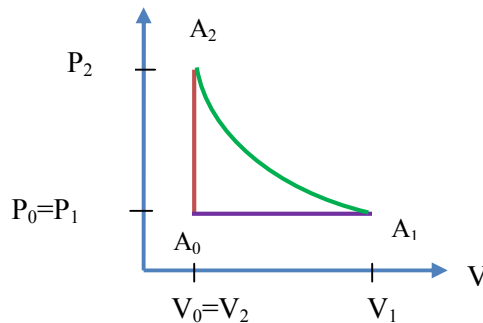
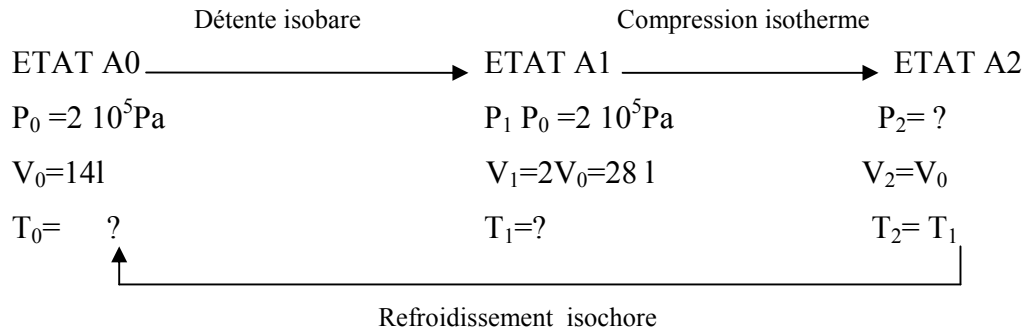
b - Calculer le travail, la quantité de chaleur et la variation d'énergie interne échangés par le système au cours de chaque transformation? Faire le bilan du cycle?

Données: $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_v = \frac{5}{2} R$.

Solution II.6

a - L'état initial du gaz, représenté par le point A0, est caractérisé par :

$$P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; V_0 = 14 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 ; T_0 = \frac{P_0 V_0}{nR} = 336,78 \text{ K}, n = 1 \text{ mole}$$



A la fin de la détente isobare, l'état gaz, représenté par le point A1, est caractérisé par :

$$P_1 = P_0 ; V_1 = 2V_0 ; T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{2 P_0 V_0}{R} = 2T_0 = 673,56 \text{ K}$$

A la fin de la compression isotherme, l'état gaz, représenté par le point A2, est caractérisé par :

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_0} = 2P_0 \text{ (d'après la loi de Mariotte)} ; V_0 ; 2T_0$$

La pression maximale du gaz est donc :

$$P_2 = 2P_0 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

a) Au cours de la détente isobare A0A1 on a :

$$W_1 = - P_0 (2V_0 - V_0) = - P_0 V_0 = -2800 \text{ J}$$

$$Q_1 = nC_p(T_1 - T_0) = 1 \times \frac{7}{2} \times 8,31 \times 336,78 = 9795,24 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 = -2800 + 9795,24 = 6995,24 \text{ J}$$

Au cours de la compression isotherme A_1A_2 on a :

$$W_2 = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_0} = 1 \times 2RT_0 \ln 2 = 2 \times 8,31 \times 336,78 \ln 2 = 3879,74 \text{ J}$$

$$Q_2 = -W_2$$

$$Q_2 = -3879,74 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

$$\Delta U_2 = 0$$

Au cours du refroidissement isochore A_2A_1 on a :

$$W_3 = 0 \text{ J (A volume constant)}$$

$$Q_3 = nC_V(T_0 - T_1) = -1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times 336,78 = -6996,6 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = W_3 + Q_3 = 0 - 6996,6 = -6996,6 \text{ J}$$

Au cours du cycle :

$$\text{Le bilan mécanique du cycle est donc : } W = W_1 + W_2 + W_3 = 1081,61 \text{ J}$$

$$\text{La quantité de chaleur du cycle est donc : } Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -1081,61 \text{ J}$$

La variation de l'énergie interne est nulle car c'est une fonction d'état :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

Exercice II.7

Une quantité de gaz parfait ($\gamma = \frac{5}{3}$), initialement dans l'état A ($P_A = 1 \text{ atm}$, $T_A = 300 \text{ K}$, $V_A = 10 \text{ l}$), subit les transformations réversibles suivantes :

Une transformation adiabatique AB jusqu'à l'état B de volume $V_B = 20 \text{ l}$

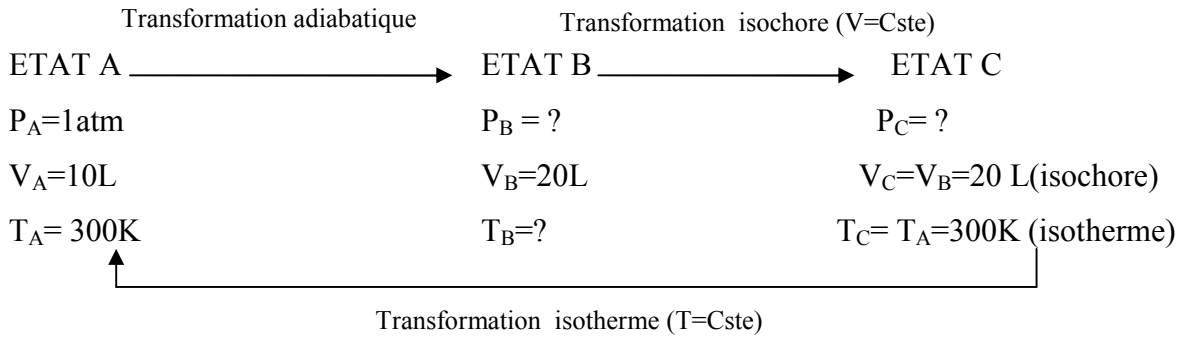
Une transformation isochore BC jusqu'à la température T_C

Une transformation isotherme CA, au contact d'une source thermique à la température T_A .

- 1) Calculer le nombre de mole.
- 2) Déterminer les coordonnées thermodynamiques (P, V, T) des états A, B et C.
- 3) Tracer le cycle sur un diagramme de Clapeyron (P, V).
- 4) Calculer en joule le travail, la quantité de chaleur, la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie pour chaque transformation.
- 5) Vérifier le principe d'équivalence.

$$\text{Données : } R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Solution II.7



1) Le nombre de mole:

$$P_A V_A = nRT_A \iff n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$$

$$n = \frac{1 \times 10}{0,082 \times 300} = 0,406 \text{ mol}, \quad \mathbf{n = 0,406 \text{ mol}}$$

2) Calcul les valeurs de P, V et T de chaque état:

ETAT B :

Calculons P_B :

Pour une transformation adiabatique :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \quad \text{Loi de Laplace}$$

$$P_B = P_A \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma$$

$$P_B = 1 \cdot \left(\frac{10}{20} \right)^{1,6} = 0,316 \text{ atm}$$

$$\mathbf{P_B = 0,316 \text{ atm}}$$

Calculons T_B :

$$P_B \cdot V_B = nRT_B \iff T_B = P_B V_B / nR$$

$$T_B = \frac{0,31 \times 20}{0,406 \times 0,082} = 189,83\text{K}$$

$$\mathbf{T_B = 189,83\text{K}}$$

ETAT C :

Calculons V_C :

$$V_C = V_B = 20 \text{ l (isochore)}$$

Calculons T_C :

$$T_C = T_A = 300\text{K (isotherme)}$$

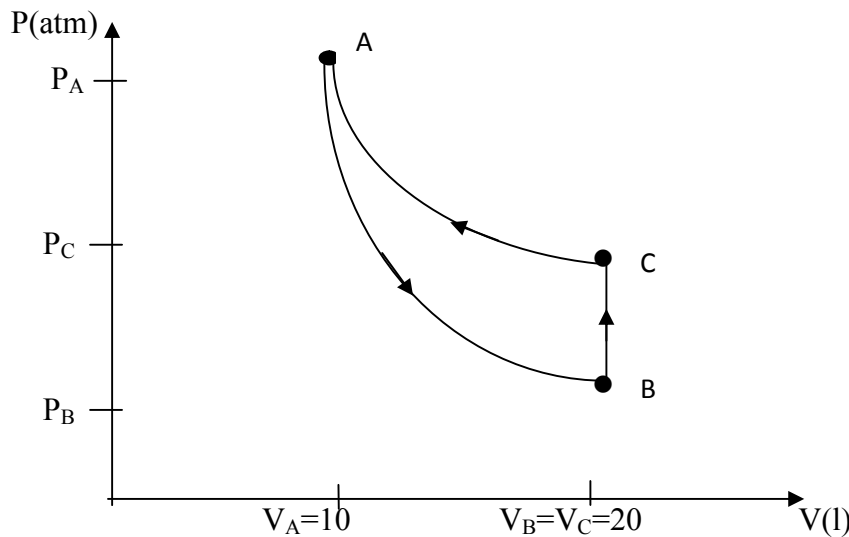
Calculons P_C :

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

$$P_C = \frac{0,406 \times 0,082 \times 300}{20} = 0,499 \text{ atm}$$

$$P_C = 0,499 \text{ atm}$$

3) Diagramme de Clapeyron (P,V)



4) Calcul de W , Q , ΔU et ΔH pour chaque transformation en joule :

Transformation AB (Adiabatique)

- $Q_{AB}=0$
- $\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = nC_v(T_B - T_A)$

Calcul de C_v et C_p

$$C_p - C_v = R \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Et } C_p / C_v = \gamma \dots\dots\dots(2)$$

A partir de (2) : $C_p = \gamma C_v$

On remplace C_p dans (1)

$$\gamma C_v - C_v = R \quad \Rightarrow \quad C_v(\gamma - 1) = R \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,31}{1,66 - 1} = 12,59 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_v = 12,59 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \frac{1,66 \times 8,31}{1,66 - 1} = 20,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_p = 20,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = n c_v (T_B - T_A) = 0,406 \cdot 12,59 \cdot (189,83 - 300) = -563,138 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = -563,138 \text{ J}$$

- $\Delta H_{AB} = n c_p (T_B - T_A)$

$$\Delta H_{AB} = 0,406 \times 20,9 \times (189,83 - 300) = -934,836 \text{ J}$$

$$\Delta H_{AB} = -934,836 \text{ J}$$

Transformation BC (isochore)

$$W = - \int P dv \quad V = \text{cste} \quad \Longrightarrow \quad W_{BC} = 0$$

- $\Delta U_{BC} = Q_{BC} + \overset{0}{W}_{BC} = n c_v (T_C - T_B)$
 $= 0,406 \times 12,59 \times (300 - 189,83) = +563,138 \text{ J}$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = +563,138 \text{ J}$$

- $\Delta H_{BC} = n c_p (T_C - T_B)$

$$\Delta H_{BC} = 0,406 \times 20,9 \times (300 - 189,83) = +934,83 \text{ J}$$

$$\Delta H_{AB} = +934,83 \text{ J}$$

Transformation CA (isotherme) T=cste

- $\Delta U_{CA} = 0$

- $\Delta H_{CA} = 0$

- $\Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA} = 0 \quad \Longrightarrow \quad W_{CA} = - Q_{CA}$

- $W_{CA} = - \int_{v_C}^{v_A} P dV = - n R T_A \ln \frac{v_A}{v_C}$

- $W_{CA} = - 0,406 \times 8,31 \times 300 \cdot \ln \frac{10}{20} = 701,574 \text{ J}, \quad W_{AB} = 701,574 \text{ J}$

- $Q_{CA} = - W_{CA} = - 701,574 \text{ J}$

5. Le premier principe est vérifié si $\Delta U_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \sum \Delta U_i = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = -563,11 + 563,11 + 0 = 0$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = -138,46 \text{ J}$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = +138,46 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0$$

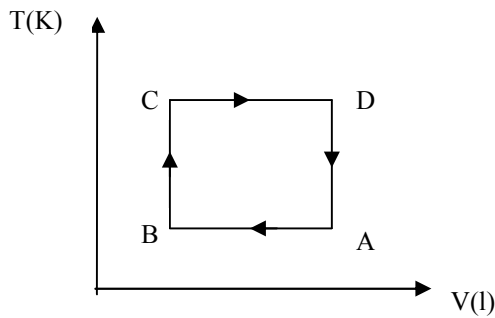
L'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état donc:

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta H_{\text{cycle}} = 0$$

Exercice II.8

On considère une mole d'un gaz supposé parfait dans un état A caractérisé par $P_A=1\text{atm}$ et $T_A=293\text{K}$. Ce gaz subit une série de quatre transformations réversibles représentées dans un diagramme (T,V) par un rectangle (ABCD).

- 1) Déterminer la nature et le sens des quatre transformations de ce cycle. Justifier votre réponse.
- 2) Calculer les coordonnées des points A,B,C et D puis compléter le tableau suivant
- 3) Tracer le cycle sur un diagramme de Clapeyron (P,V)



Etat	P(atm)	V(litres)	T(K)
A	1		293
B	6		
C			439,5
D			

- 4) Calculer, pour chaque transformation et pour le cycle les chaleurs et les travaux échangés ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie (en joule)
- 5) Le premier principe est-il vérifié ?

Données: $R=0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}= 8,31 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$; $\gamma=1,4$

Solution II.8

1)

Transformation $A \rightarrow B$, $T=\text{cste}$ et $dV < 0$: Compression isotherme

Transformation $B \rightarrow C$, $V=\text{cste}$ et $dT > 0$: Chauffage isochore

Transformation $C \rightarrow D$, $T=\text{cste}$ et $dV > 0$: Détente isotherme

Transformation $D \rightarrow A$, $V=\text{cste}$ et $dT < 0$: Refroidissement isochore

2) Les coordonnées P,V et T :

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \times 0,082 \times 293}{1} = 24,026 \text{ l}$$

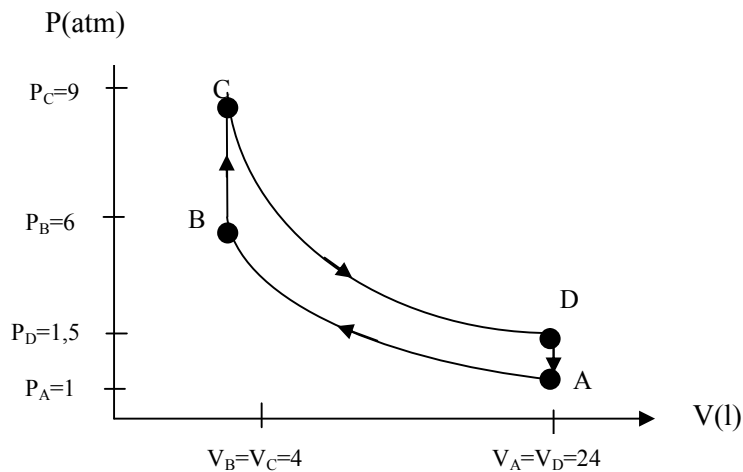
$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{1 \times 0,082 \times 293}{6} = 4 \text{ l}$$

$$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1 \times 0,082 \times 439,5}{4} = 9 \text{ atm}$$

$$P_D = \frac{nRT_D}{V_D} = \frac{1 \times 0,082 \times 439,5}{24} = 1,5 \text{ atm}$$

Etat	P(atm)	V(litres)	T(K)
A	1	$V_A=V_D=24,026$	293
B	6	$V_B=V_C=4$	$T_A=T_B=293$
C	9	4	439,5
D	1,5	24,026	$T_C=T_D=439,5$

3) diagramme de Clapeyron (P,V)



4) Les chaleurs et les travaux échangés ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie pour chaque transformation :

Transformation AB (isotherme : $T=cste$)

$$\Delta U_{AB}=0J$$

$$\Delta H_{AB}=0J$$

$$\Delta U_{CA}= Q_{CA}+W_{CA} = 0 \quad \implies W_{CA} = - Q_{CA}$$

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} PdV = - nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{AB} = + nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{AB} = - 1 \times 8,31 \times 293 \times \ln \frac{4}{24,026} = 691,2J, \quad W_{AB} = + 4365,26J$$

$$Q_{AB} = - W_{CA} = - 4365,26J$$

Transformation BC (isochore : $V=cste$)

$$W = - \int P dv \quad V = cste \quad \implies \quad W_{BC} = 0$$

• $\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = nC_v(T_C - T_B)$

Calcul de C_v et C_p

$$C_p - C_v = R \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Et } C_p / C_v = \gamma \dots\dots\dots(2)$$

A partir de (2) : $C_p = \gamma C_v$

On remplace C_p dans (1)

$$\gamma C_v - C_v = R \quad \implies \quad C_v(\gamma - 1) = R \quad \implies \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,31}{1,4 - 1} = 20,775 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_v = 20,775 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \frac{1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} = 29,085 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_p = 29,085 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta U_{BC} = nC_v(T_C - T_B)$$

$$= 1 \times 20,775 \times (439,5 - 293) = +3043,53 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = +3043,53 \text{ J}$$

$$\Delta H_{BC} = nC_p(T_C - T_B)$$

$$\Delta H_{BC} = 1 \times 29,085 \times (439,5 - 293) = 4260,95 \text{ J}$$

$$\Delta H_{BC} = + 4260,95 \text{ J}$$

Transformation CD (isotherme : $T=cste$)

$$\Delta U_{CD} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta H_{CD} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD} = 0 \quad \implies \quad W_{CD} = - Q_{CD}$$

$$W_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} P dV = - nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$W_{CD} = - 1 \times 8,31 \times 439,5 \times \ln \frac{24,026}{4} = -6546,98 \text{ J}, \quad W_{AB} = -6547,89 \text{ J}$$

$$Q_{CD} = - W_{CD} = + 6547,89 \text{ J}$$

Transformation DA (isochore : $V=cste$)

$$W = - \int P dv$$

$$V = cste \implies W_{DA} = 0$$

$$\Delta U_{DA} = Q_{DA} + \overset{0}{W}_{DA} = n c_v (T_A - T_D)$$

$$\Delta U_{DA} = n c_v (T_A - T_D)$$

$$= 1 \times 20,775 \times (293 - 439,5) = -3043,537 \text{ J}$$

$$\Delta U_{DA} = Q_{DA} = -3043,537 \text{ J}$$

$$\Delta H_{DA} = n c_p (T_A - T_D)$$

$$\Delta H_{DA} = 1 \times 29,085 \times (293 - 439,5) = -4260,95 \text{ J}$$

$$\Delta H_{DA} = -4260,95 \text{ J}$$

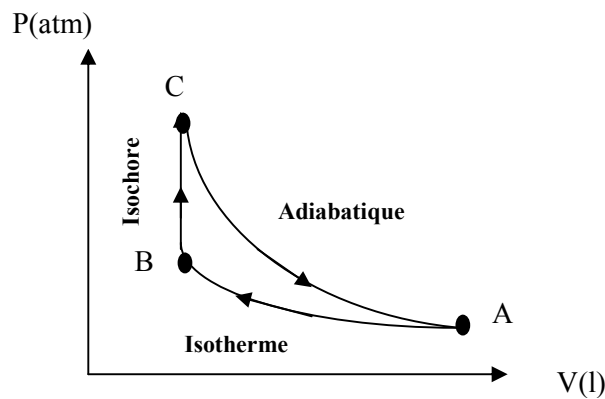
Pour le cycle :

$$\sum W_i + \sum Q_i = \sum \Delta U_i = \Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0 + 3043,53 + 0 - 3043,53 = 0 \implies$ Le premier principe est vérifié.

Exercice II.9

Soit une mole d'un gaz que l'on supposera comme parfait. On fait subir à ce gaz le cycle de transformations réversibles représenté par le diagramme de Clapeyron donné ci-dessous.



- 1- Calculer les variables d'état P,V et T pour chacun des trois états A,B,C.
- 2- Calculer pour chacune des trois transformations et pour le cycle la variation d'énergie interne, d'enthalpie ainsi que les énergies échangées W et Q.

Données : $\gamma=1,4$; $R=0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $V_A=8,2 \text{ litres}$; $V_B=2\text{litres}$; $P_A=1\text{atm}$; $1 \text{ l.atm}=101,3\text{J}$.

Solution II.9

Etat A :

$$P_A V_A = nRT_A \Leftrightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = \frac{1 \times 8,2}{1 \times 0,082} = 100\text{K}$$

D'où : $T_A=100\text{K}$

Etat B :

Transformation isotherme : $T_B=T_A=100\text{K}$

$$P_A V_A = P_B V_B \Leftrightarrow P_B = \frac{P_A V_A}{V_B} = \frac{1 \times 8,2}{2} = 4,1\text{atm}$$

D'où : **$P_B = 4,1\text{atm}$**

Etat C :

Transformation isochore : $V_C=V_B= 2 \text{ litres}$

Calculons P_C :

Pour une transformation adiabatique :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \quad \text{Loi de Laplace}$$

$$P_C = P_A \frac{V_A^\gamma}{V_C^\gamma} = P_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma$$

$$P_C = 1 \left(\frac{8,2}{2} \right)^{1,4} = 7,209 \text{ atm}$$

$$\mathbf{P_C = 7,209 atm}$$

Calculons T_C :

$$P_C \cdot V_B = nRT_C \Leftrightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{R} = \frac{7,209 \times 2}{0,082} = 175,829\text{K}$$

$$\mathbf{T_B = 175,829K.}$$

2)

Transformation AB (isotherme : $T=cste$)

$$\Delta U_{AB}=0J$$

$$\Delta H_{AB}=0J$$

$$\text{Comme } \Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA} = 0 \implies W_{CA} = - Q_{CA}$$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{AB} = - 1 \times 0,082 \times 100 \times \ln \frac{2}{8,2} = 691,2J,$$

$$W_{AB} = + 11,57 \text{ l.atm} = 1172,04J$$

$$Q_{AB} = - W_{CA} = - 11,57 \text{ l.atm} = - 1172,04J$$

Transformation BC (isochore : $V=cste$)

$$W = - \int P dv \quad V = cste \implies W_{BC} = 0$$

$$\bullet \quad \Delta U_{BC} = Q_{BC} + \overset{0}{W}_{BC} = n c_v (T_C - T_B)$$

$$\text{Avec } C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,31}{1,4 - 1} = 20,775 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_v = 20,775 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U_{BC} = n c_v (T_C - T_B)$$

$$= 1 \times 20,775 \times (175,85 - 100) = 1575,78J$$

$$\Delta U_{BC} = Q_B = 1575,78J$$

$$\Delta H_{BC} = n c_p (T_C - T_B)$$

$$\text{Avec } C_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \frac{1,4 \times 8,31}{1,4 - 1} = 29,08 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_p = 29,085 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{BC} = 1 \times 29,085 \times (175,85 - 100) = 2206,10J$$

$$\Delta H_{BC} = + 2206,10 \text{ J.}$$

Transformation CA (Adiabatique)

- $Q_{CA}=0$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + \overset{0}{Q_{CA}} = nC_v(T_A - T_C) = \frac{P_A V_A - P_C V_C}{\gamma - 1} = \frac{(1 \times 8,2) - (7,209 \times 2)}{1,4 - 1}$$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} = - 15,54 \text{ l.atm} = - 1575,22 \text{ J}$$

$$\Delta H_{CA} = nC_p(T_B - T_A)$$

$$\Delta H_{CA} = 1 \times 29,12 \times (100 - 175,85) = - 2206,01 \text{ J}$$

$$\Delta H_{CA} = - 2206,01 \text{ J}$$

Cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} \text{ avec } W_{\text{cycle}} = -1575,22 + 1172,04 = - 403,175 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = 1575,22 - 1172,04 = + 403,175 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0 + 2206,1 - 2206,1$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

Exercice II.10

Une mole de gaz parfait passe d'un état initial ($P_1=1\text{atm}$, $T_1=273\text{K}$) à un état final ($P_2=0,5\text{atm}$, $T_2=546\text{K}$) en décrivant deux chemins constitués chacun de deux étapes réversibles selon le schéma suivant :

1^{er} chemin : isotherme puis isobare

2^{ème} chemin : adiabatique puis isochore

- 1) Pour chaque chemin, déterminer P,V et T pour les trois états (initial, intermédiaire et final).
- 2) Représenter ces transformations dans un diagramme PV
- 3) Pour chaque chemin, déterminer les énergies échangées (W et Q) et les variations d'énergie interne et d'enthalpie.
- 4) Vérifier que W et Q ne sont pas des fonctions d'état et que U et H sont des fonctions d'état.

Données: $C_p = \frac{5}{2}R \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_v = \frac{3}{2}R \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1} = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution II.10

1^{er} chemin :

	Isotherme		Isobare	
Initial	→	Intermédiaire	→	Final
$P_1=1\text{atm}$	W_1	$P=P_2$	W_2	$P_2=0,5\text{atm}$
$T_1=273\text{K}$	Q_1	$T=T_1$	Q_2	$T_2=546\text{K}$
$V_1=?$	ΔU_1	$V=?$	ΔU_2	$V_2=?$
	ΔH_1		ΔH_2	

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad \Leftrightarrow \quad V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{1} = 22,386 \text{ l} \quad \mathbf{V_1 = 22,386 \text{ l}}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{1 \times 0,082 \times 546}{0,5} = 89,54 \text{ l} \quad \mathbf{V_2 = 89,54 \text{ l}}$$

$$V = \frac{nRT_1}{P_2} = \frac{1 \times 0,082 \times 273}{0,5} = 44,77 \text{ l} \quad \mathbf{V = 44,77 \text{ l}}$$

2^{ème} chemin

	Adiabatique		Isochore	
Initial	→	Intermédiaire	→	Final
$P_1=1\text{atm}$		$P'=?$		$P_2=0,5\text{atm}$
$T_1=273\text{K}$		$T'=?$		$T_2=546\text{K}$
$V_1=22,38 \text{ l}$		$V'=V_2=89,54 \text{ l}$		$V_2=89,54 \text{ l}$

Calculons P' :

Pour une transformation adiabatique : $PV^\gamma = cste$ (Loi de Laplace)

$$P_1 V_1^\gamma = P' V_2^\gamma$$

$$P' = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$\text{Avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,66$$

$$P' = 1 \left(\frac{22,38}{89,54} \right)^{1,66} = 0,1 \text{ atm}$$

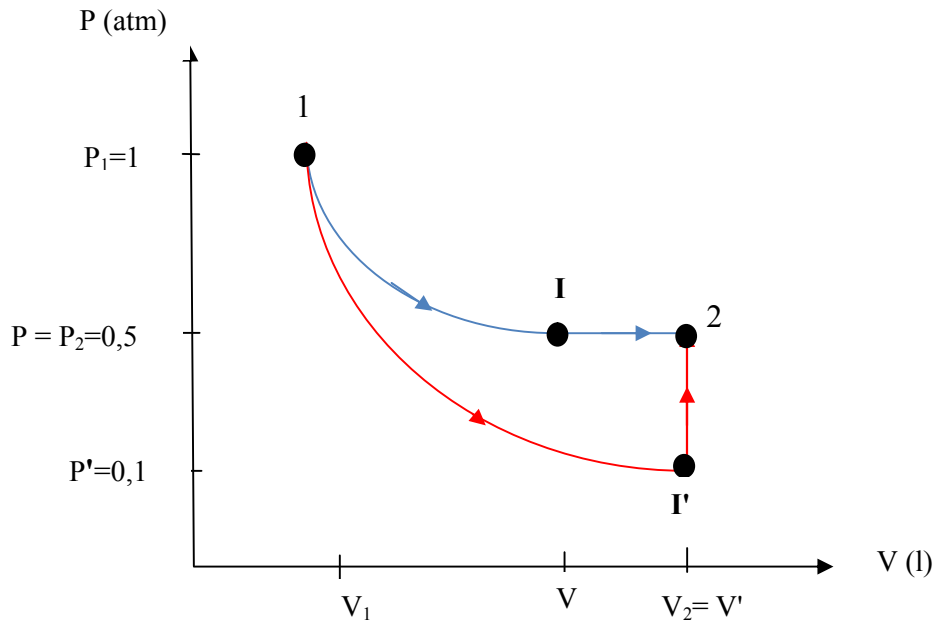
$$\mathbf{P' = 0,1 \text{ atm}}$$

Calculons T' :

$$P'.V_2 = nRT' \implies T' = \frac{P'.V_2}{nR} = \frac{0,1 \times 89,54}{1 \times 0,082} = 109,19K$$

T' = 109,2K

1) Diagramme de Clapeyron (PV)



3)

1^{er} chemin :

$$W_{Tot} = W_1 + W_2$$

$$W_1 = -nRT_1 \ln \frac{P_1}{P} = -nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = -1 \times 8,31 \times 273 \ln \frac{1}{0,5} = -1572,5J$$

$$W_2 = -P_2(V_2 - V) = -P_2V_2 + P_2V = -nRT_2 + nRT_1 = nR(T_1 - T_2) = 1 \times 8,31 \times (273 - 546)$$

$$W_2 = -2268,63J$$

$$W_{Tot} = -1572,5 - 2268,63 = -3841,13J$$

W_{Tot} = -3841,13 J

$$Q_{Tot} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 = -W_1 \text{ car } \Delta U_1 = 0$$

$$Q_1 = 1572,5J$$

$$Q_2 = Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = nC_p(T_2 - T_1) \text{ avec } C_p = \frac{5}{2}R$$

$$Q_2 = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,31 \times (546 - 273)$$

$$Q_2 = + 5671,58 \text{ J}$$

$$Q_{\text{Tot}} = - 1572,5 + 5671,58 = 7244,08 \text{ J}$$

$$Q_{\text{Tot}} = \mathbf{7244,08 \text{ J}}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 + \Delta U_2 = n c_v (T_2 - T) = n c_v (T_2 - T_1) = n \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (546 - 273)$$

$$\Delta U = \mathbf{3402,94 \text{ J}}$$

$$\text{Ou bien : } \Delta U = W_{\text{Tot}} + Q_{\text{Tot}} = -3841,13 + 7244,08 = 3402,94$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + \Delta H_2 = Q_2$$

$$\Delta H = Q_2 = \mathbf{+5671,58 \text{ J}}$$

2^{ème} chemin : Même démarche que précédemment

Calculons W'_{Tot} :

$$W'_1 = \Delta U'_1 \text{ car } Q'_1 = 0$$

$$W'_1 = \Delta U'_1 = n \frac{3}{2} R (T' - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (109,2 - 273) = - 2041,77 \text{ J}$$

$$W'_1 = - 2041,77 \text{ J}$$

$$W'_2 = 0 \text{ car } V = \text{cste} \text{ donc } W'_{\text{Tot}} = \mathbf{- 2041,77 \text{ J}}$$

Calculons Q'_{Tot} :

$$Q'_1 = 0 \text{ car c'est une transformation adiabatique}$$

$$Q'_2 = Q_v = \Delta U'_2 = n c_v (T_2 - T')$$

$$Q'_2 = 1 \times \frac{3}{2} \times 8,31 \times (546 - 109,2) = +5444,71 \text{ J}$$

$$Q'_2 = +5444,71 \text{ J}$$

$$\text{Donc : } Q'_{\text{Tot}} = \mathbf{+5444,71 \text{ J}}$$

Calculons $\Delta U'_{\text{Tot}}$:

$$\Delta U' = \Delta U'_1 + \Delta U'_2 = n c_v (T' - T_1) + n c_v (T_2 - T') = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$\text{Où } \Delta U' = W'_T + Q'_T = 5444,71 - 2041,77 = 3402,94 \text{ J}$$

$$\Delta U' = \mathbf{3402,94 \text{ J}}$$

$$\Delta H' = \Delta H'_1 + \Delta H'_2 = n c_p (T' - T_1) + n c_p (T_2 - T') = n c_p (T_2 - T_1) = +5671,58 \text{ J}$$

$$\Delta H' = +5671,58 \text{ J}$$

4)

$$W_{\text{Tot}} \neq W'_{\text{Tot}} \text{ et } Q_{\text{Tot}} \neq Q'_{\text{Tot}}$$

Les deux chemins conduisent à W et Q différents donc W et Q ne sont pas des fonctions d'état.

$$\Delta U = \Delta U' \text{ et } \Delta H = \Delta H'$$

Les deux chemins conduisent à ΔU et ΔH identiques donc U et H sont des fonctions d'état.

CHAPITRE III : LA THERMOCHIMIE
(APPLICATION DU 1^{ER} PRINCIPE AUX
REACTIONS CHIMIQUES)

RAPPELS DE COURS**III.1. Définition**

La thermochimie est l'application du premier principe aux réactions chimiques. Cette partie de la thermodynamique s'intéresse à la détermination de la quantité de chaleur mise en jeu (absorbée ou dégagée) lors d'une réaction chimique

III.2. Chaleur de réaction :

La chaleur de réaction est la quantité de chaleur libérée ou reçue par un système chimique lors d'une réaction totale.

a) *Chaleur à volume constant :*

D'après le 1^{er} principe nous avons : $\Delta U = W + Q$

pour une transformation isochore $W=0$ donc $\Delta U = Q_v$

b) *Chaleur à pression constante :*

D'après le 1^{er} principe pour une transformation isobare

$$Q_p = \Delta H$$

Si $\Delta H > 0$ ($Q_p > 0$) la réaction est endothermique

Si $\Delta H < 0$ ($Q_p < 0$) la réaction est exothermique

III.3. Relation entre Q_p et Q_v

Dans le cas où la réaction chimique est effectuée en phase gazeuse et à température T

$$H = U + PV \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Pour un gaz parfait : $PV = nRT$ donc $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$

Or pour une réaction isotherme $T_i = T_f = T$,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{càd} \quad Q_p = Q_v + RT\Delta n \quad Q_p - Q_v = RT\Delta n$$

$$\Delta n = \sum n_i(\text{produits gazeux}) - \sum n_i(\text{réactifs gazeux})$$

Les réactions impliquant que pour les liquides et solides $n = 0$ c'est à dire: $\Delta n = 0$ et $Q_p = Q_v$

III.4. Etat standard :

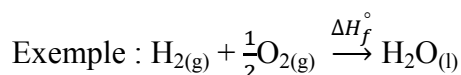
C'est l'état d'un corps pur sous une pression de 1 atm et une température quelconque.

L'état standard est représenté par le symbole « ° »

L'enthalpie standard d'une réaction s'écrit : ΔH_R° si $T = 298^\circ\text{K}$

III.4.1. L'enthalpie standard de formation : ΔH_f°

C'est la variation d'enthalpie qui accompagne la réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ces éléments à l'état simple pur et stable sous une pression égale à 1 atm et T quelconque.

**Remarque :**

La forme stable (pour l'hydrogène : H_2 , pour l'oxygène O_2)

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle ($\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$, $\Delta H_f^\circ (\text{N}_2) = 0$)

III.4.2. Enthalpie de combustion

L'enthalpie standard de combustion d'un composé est la variation d'enthalpie $\Delta H^\circ_{\text{Comb}}$ accompagnant la réaction avec O_2 conduisant à la formation de CO_2 (gaz) et de H_2O (liquide).

III.5. Loi de Hess

L'enthalpie standard d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la Loi de HESS.

$$\Delta H_{R(298)}^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum_i n_i \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

n_i : coefficients stœchiométriques

III.6. Loi de KIRCHHOFF

D'une manière générale :

Si on connaît ΔH_{T_0} et que l'on désire calculer ΔH_T , il suffit d'intégrer l'équation suivante :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT : \text{ Loi de KIRCHHOFF.}$$

Avec :

$$\Delta C_P = \sum_i n_i C_{P_i} (\text{Produits}) - \sum_i n_i C_{P_i} (\text{réactifs})$$

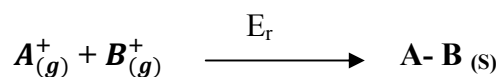
C_p est généralement en fonction de la température.

III.7. Energie de liaison :

L'énergie de liaison est définie comme étant la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1 atmosphère. C'est une énergie libérée, elle est donc toujours négative, elle s'exprime en $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction de formation d'une liaison s'écrit comme suit: $A_{\text{g}} + B_{\text{g}} \rightarrow A - B_{\text{g}}$

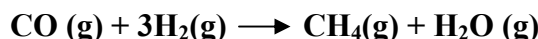
III.8. Énergie réticulaire d'un cristal ionique

Dans le cas des composés ioniques par exemple NaCl, l'énergie réticulaire d'un cristal (structure ordonnée) est l'énergie nécessaire pour la formation d'une mole du cristal à partir de ses ions pris à l'état gazeux



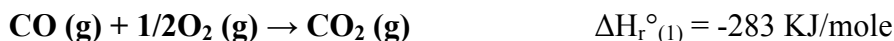
Exercice III.1

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$ de la réaction suivante :



En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U_{r,298K}^{\circ}$ de cette même réaction. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

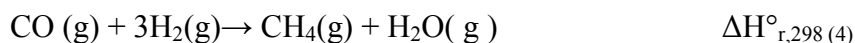
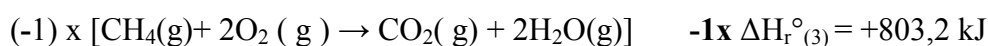
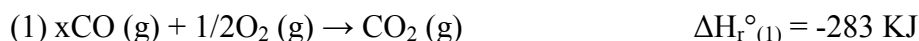
On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H_{r,298K}^{\circ}$ (kJ/mole) de CO, de H₂ et de CH₄ :



Données: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution III.1

L'enthalpie $\Delta_r H_{298K}^{\circ}$ de la réaction :



$$\begin{aligned} \Delta_r H_{r,298(4)}^{\circ} &= \Delta H_{r,298(1)}^{\circ} + 3\Delta H_{r,298(2)}^{\circ} - \Delta H_{r,298(3)}^{\circ} \\ &= -283 + 3(-241,8) + 803,2 \\ &= -205,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

L'énergie interne $\Delta U_{r,298}^{\circ}$ de la réaction :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta U_{r,298}^{\circ} + RT \Delta n$$

$$\Delta U_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - RT \Delta n$$

Δn est la variation des coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs gazeux.

$$\Delta n = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

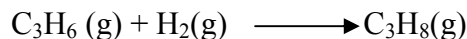
$$= 2 - 4 = -2 \text{ mol}$$

$$\Delta U_{r,298}^{\circ} = -205,2 - (8,31 \cdot 10^{-3})(298)(-2) = -200,247 \text{ kJ}$$

Il s'agit d'une réaction exothermique car $\Delta H_{r,298(4)}^{\circ} < 0$.

Exercice III.2

On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standards à 298K.



- 1- Calculer la chaleur de cette réaction à pression constante à 298K.
- 2- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? justifier
- 3- Ecrire la réaction de formation du propane C_3H_8 gazeux.
- 4- Calculer l'énergie de la liaison C-C dans C_3H_8 gazeux.

Données: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = -103,8 \text{ KJ.mole}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})) = 20,6 \text{ KJ.mole}^{-1}$,
 $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_s) = 717 \text{ KJ.mole}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{(\text{H-H})} = -432 \text{ KJ.mole}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{(\text{C-H})} = -410 \text{ KJ.mole}^{-1}$.

Solution III.2

1) La chaleur de cette réaction à pression constante à 298K.



$$\Delta H_R^\circ = \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)$$

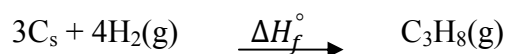
$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0 \text{ (corps simple)}$$

$$\Delta H_R^\circ = -103,8 - 20,6 = -124,4 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = -124,4 \text{ KJ/mole}$$

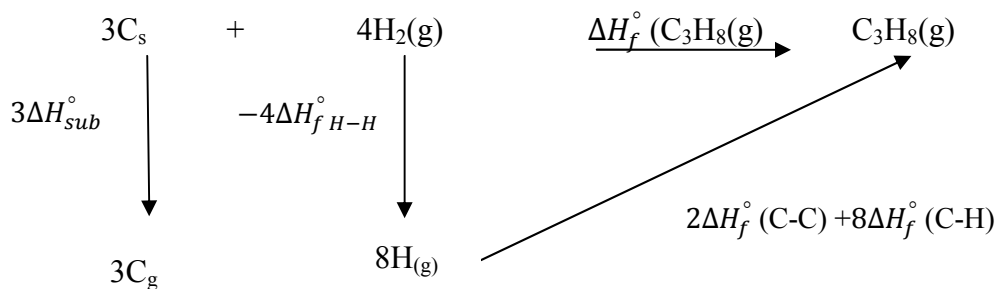
2) La réaction est exothermique car $\Delta H_R^\circ < 0$ (chaleur libérée)

3) La réaction de formation du propane C_3H_8 gazeux



4) L'énergie de la liaison C-C dans C_3H_8 gazeux.

L'énergie de liaison : correspond à l'énergie libérée lors de la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux



$$\Delta H_f^\circ(C_3H_8)_g = 3\Delta H_{sub}^\circ - 4\Delta H_{f\ H-H}^\circ + 2\Delta H_{f\ (C-C)}^\circ + 8\Delta H_{f\ (C-H)}^\circ$$

$$\Delta H_{f\ (C-C)}^\circ = \frac{[\Delta H_f^\circ(C_3H_8)_g - 3\Delta H_{sub}^\circ + 4\Delta H_{f\ H-H}^\circ - 8\Delta H_{f\ (C-H)}^\circ]}{2}$$

$$\Delta H_{f\ (C-C)}^\circ = \frac{[(-103,8) - 3(717) + 4(-432) - 8(-410)]}{2}$$

$$\Delta H_{f\ (C-C)}^\circ = -351,4 \text{ KJ/mol.}$$

Exercice III.3

On étudie la réaction : $N_2 + 3 H_2 \longrightarrow 2 NH_3$ $\Delta H_f = -12,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$

A 0°C et à pression constante, la chaleur de formation de l'ammoniac est ΔH_f .

1. Calculer la chaleur de formation de l'ammoniac, à pression constante, à la température $T = 450^\circ\text{C}$.

Données: capacité calorifique molaire en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

Pour H_2 et N_2 : $C_p = 6,77 + 0,001.T$

Pour NH_3 : $C_p = 8,25 + 0,0007.T$

2. Calculer la chaleur de formation de l'ammoniac à volume constant à la même température.

Données: $2 \text{ cal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Solution III.3

Température thermodynamique : $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$

1- Relation de Kirchhoff (T en K) : $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Sigma(\Delta C_p) dT$

avec $\Sigma(\Delta C_p) = \Sigma v_i C_p(\text{produits}) - \Sigma v_i C_p(\text{réactifs})$

$$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - C_p(N_2) - 3C_p(H_2)$$

$$\Delta C_p = 2(8,25 + 0,0007T) - (6,77 + 0,001T) - 3(6,77 + 0,001T)$$

On trouve: $\Sigma(\Delta C_p) = -10,58 - 0,0026T \text{ (cal.K}^{-1}\text{)}$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - 10,58 \int_{T_1}^{T_2} dT - 0,0026 \int_{T_1}^{T_2} T dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - 10,58 (T_2 - T_1) - \frac{0,0026}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

Avec $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K} \Rightarrow \Delta H_1 = -12,2 \cdot 10^3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour $T_2 = 450^\circ\text{C} = 723 \text{ K}$:

$$\Delta H_2 = -12,2 \cdot 10^3 - 10,58 (723 - 273) - 0,0013 (723^2 - 273^2) = -17543,66 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = -17,54 \text{ Kcal}$$

2- La chaleur de formation à volume constant est l'énergie interne de formation : ΔU_f

On sait que : $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

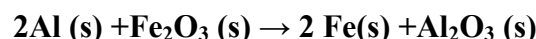
Et Δn (pour les gaz) = 2 - 4 = -2 moles et $R = 2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta U : T_2 = 450^\circ\text{C} = 723 \text{ K} \Rightarrow \Delta U = -17543,66 + (2 \times 2 \times 723)$$

$$\Delta U = -14651,66 \text{ cal} = -14,651 \text{ Kcal}$$

Exercice III.4

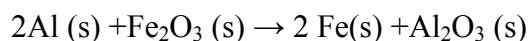
Calculer l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 25°C :



Sachant que les enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ à 25°C sont: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) : -196,5$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) : -399,1$

Solution III.4

L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :



$$\Delta H^\circ_{r,298} = \sum n_i \Delta H^\circ_{f,298} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta H^\circ_{f,298} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = 2 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe,s}) + \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{s}) - 2 \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al,s}) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s})$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle ($\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe,s}) = 0$ et $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al,s}) = 0$)

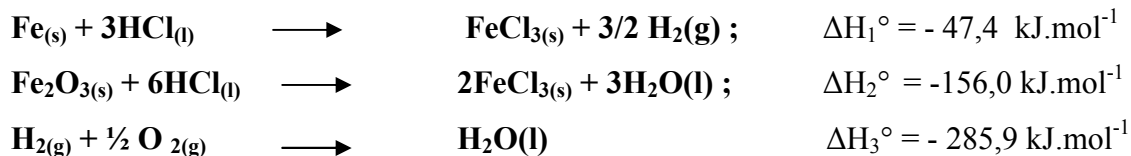
$$\Delta H^\circ_{r,298} = \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{s}) - \Delta H^\circ_{f,298}(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s}) = -399,1 - (-196,5) = -202,6 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H^\circ_{r,298} = -202,6 \text{ kcal.}$$

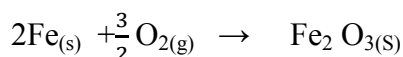
Exercice III.5

Calculer la quantité de chaleur dégagée à pression constante et à 298K au cours de la réaction d'oxydation du fer par l'oxygène en oxyde ferrique Fe_2O_3 .

Données à 298K et 1 bar :

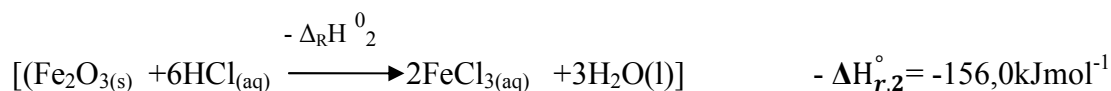
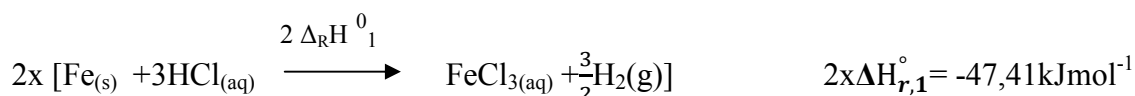
**Solution III.5**

La réaction d'oxydation du fer par l'oxygène en oxyde ferrique Fe_2O_3 s'écrit

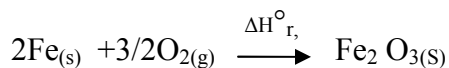


$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_{f,298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) - \frac{3}{2} \Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2) - 2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{Fe}(s)) \\ &= \Delta H_{f,298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) \end{aligned}$$

D'autre part, on a:



On obtient, l'équation du départ

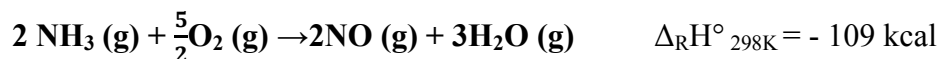


$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ + 3 \Delta H_3^\circ \\ &= 2(-47,41) - (-156,0) + 3(-285,9) \end{aligned}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) = -796,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice III.6

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant celles de $\text{NO} (\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$: $\Delta_{\text{f}} H^{\circ}_{298\text{K}} (\text{NO}, \text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{f}} H^{\circ}_{298\text{K}} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$

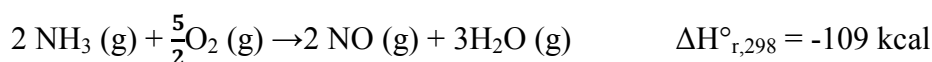
- Que devient cette enthalpie à 550°C et 1bar ?

- Donner la définition de l'énergie de liaison

- Calculer l'énergie de liaison N-H dans la molécule NH_3 .

Données : On donne les capacités calorifiques molaires en $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$:

$C_p (\text{H}_2) = 27,25 + 0,32.10^{-2}T$; $C_p (\text{NH}_3) = 29,72 + 2,5.10^{-2}T$; $C_p (\text{N}_2) = 27,84 + 0,42.10^{-2}T$
 $\Delta H_{\text{H-H}} = -103,2 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta H_{\text{N-N}} = -225 \text{ Kcal/mol}$; $R = 2 \text{ cal/mol.K}$

Solution III.6

Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} = 2 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NO}, \text{g}) + 3 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 2 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NH}_3, \text{g})$$

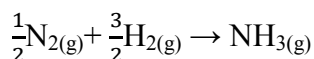
$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NH}_3, \text{g}) = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} + 2 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NO}, \text{g}) + 3 \Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{2}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NH}_3, \text{g}) = \frac{-(-109) + 2(21,5) + 3(-58)}{2}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NH}_3, \text{g}) = -11 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{f},298} (\text{NH}_3, \text{g}) = -45,98 \text{ KJ mol}^{-1}$$

- **L'enthalpie standard de cette réaction à 550°C**



D'après la loi de Kirchhoff

$$\Delta H^{\circ}_{823} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{823} \Delta C_p \text{ d}T$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{r},298} = -109 \text{ kcal} = -26,076 \text{ KJ}$$

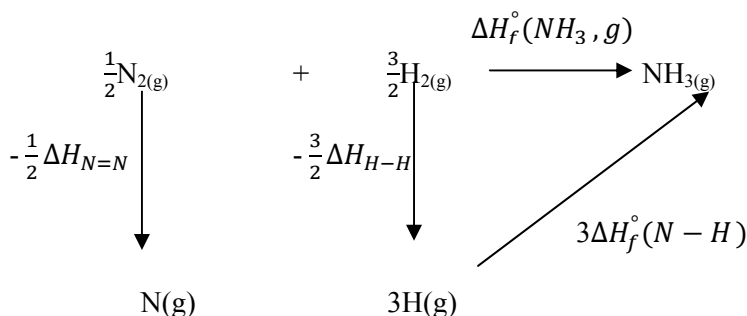
$$\Delta H^{\circ}_{823} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{823} (\sum (n_i C_{p, \text{Produits}} - n_j C_{p, \text{Réactifs}})) \text{ d}T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{823}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (Cp_{(NH_3)} - \frac{1}{2}Cp_{(N_2)} - \frac{3}{2}Cp_{(H_2)}) dT \\ &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (29,72 + 2,5 \times 10^{-2}T - (13,92 + 0,21 \times 10^{-2}T) - (40,875 - \\ &0,48 \times 10^{-2}T)) dT \\ &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (-25,075 + 1,81 \times 10^{-2}T) dT \\ &= -45,98 \times 10^3 - 25,075[823 - 298] + \frac{1}{2} \times 1,81 \times 10^{-2}([823]^2 - [298]^2) \\ \Delta H_{823}^{\circ} &= -53818,22 \text{ J mol}^{-1} = -53,818 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Définition de l'énergie de liaison

L'énergie de liaison : c'est l'énergie de formation d'une liaison à partir des atomes pris à l'état atomique gazeux.

- L'énergie de liaison N-H dans NH₃ :

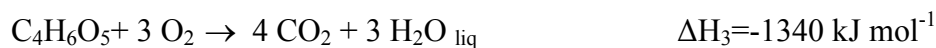
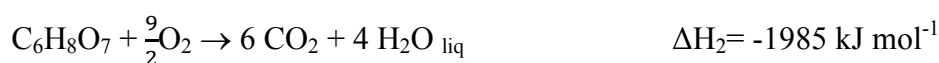


$$\begin{aligned} \Delta H_f^{\circ}(NH_3) &= -\frac{1}{2}\Delta H_{N=N} - \frac{3}{2}\Delta H_{H-H} + 3\Delta H_{N-H}^{\circ} \\ \Delta H_f^{\circ}(N-H) &= \frac{1}{3} [\Delta H_f^{\circ}(NH_3) + \frac{1}{2}\Delta H_{N=N} + \frac{3}{2}\Delta H_{H-H}] \\ \Delta H_f^{\circ}(N-H) &= \frac{-11,05 + \frac{1}{2}(-225) + \frac{3}{2}(-103,2)}{3} \\ \Delta H_f^{\circ}(N-H) &= -92,78 \text{ Kcal. mole}^{-1}. \end{aligned}$$

Exercice III.7

1 -a) Ecrire la réaction de formation de H₂O (gaz) à 25°C et 1 bar et calculer son enthalpie standard de formation.

2 - Les enthalpies de combustion de l'acide citrique anhydre C₆H₈O₇ et de l'acide malique C₄H₆O₅ sont respectivement égales à : - 1985 et - 1340 kJ. mol⁻¹.



Déterminer l'enthalpie de conversion de l'acide citrique en acide malique à 25°C et 1 bar selon la réaction :



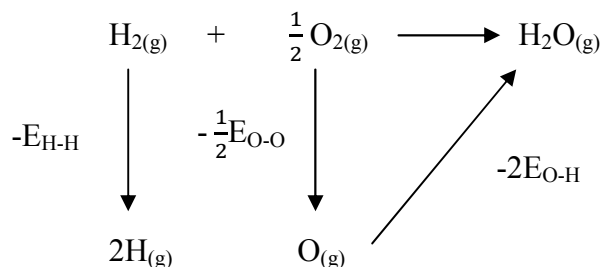
Données à 25°C et 1 bar :

Enthalpie de vaporisation de H₂O_{liquide} : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O)_l = 43 \text{ kJ. mol}^{-1}$

Energies de formation (kJ. mol⁻¹) : $E_{O-H} = -464$; $E_{H-H} = -436$; $E_{O=O} = -497$

Solution III.7

1) L'enthalpie de formation de l'eau (gaz) est associée à la réaction suivante :



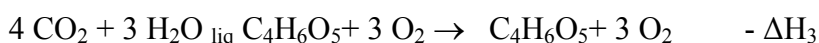
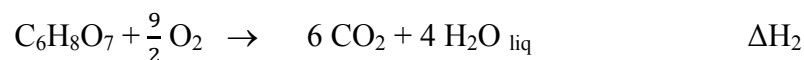
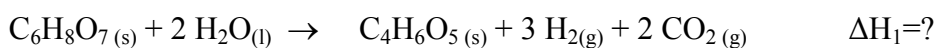
$$2 E_{O-H} = E_{H-H} + \frac{1}{2} E_{O=O} + \Delta H_{f(H_2O)}$$

$$\Delta H_{f(H_2O)g} = - E_{H-H} - \frac{1}{2} E_{O=O} + 2 E_{O-H}$$

$$\Delta H_{f(H_2O)g} = -(-436) - \frac{1}{2} (-497) + 2(-464)$$

$$\Delta H_{f(H_2O)g} = -243,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

2- l'enthalpie de conversion de l'acide citrique en acide malique



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 - 3 \Delta H_4$$

$$\Delta H_1 = -1985 - (-1340) - 3 (-286) = 213 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Exercice III.8

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore qui est utilisé comme désinfectant, gaz réfrigérant et conservateur de certains produits alimentaire

- 1 – Écrire la réaction de formation de $\text{SO}_{2(g)}$ à 298K et 1bar.
- 2 – À partir de cette réaction, représenter le cycle permettant de déterminer l'énergie de la liaison S=O dans SO_2 .

Données :

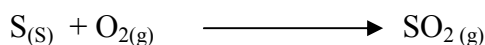
Chaleur latente de sublimation du soufre : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{S}_s) = 222,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Énergie de liaison O=O : $E_{\text{O=O}} = -497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

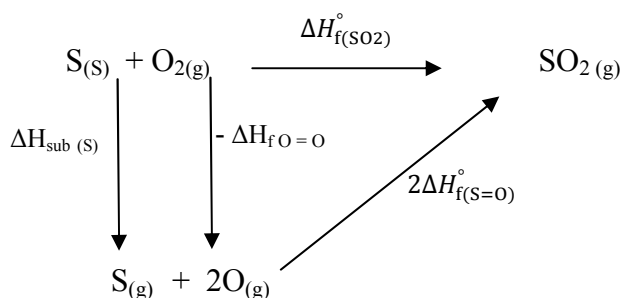
Enthalpie de formation de $\text{SO}_{2(g)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) = -296,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solution III.8

- 1- La réaction de formation de $\text{SO}_{2(g)}$ à 298K et 1bar



- 2-



- 3- L'enthalpie de formation $\Delta H_{f(S=O)}^\circ$

$$\Delta H_{f(\text{SO}_2)}^\circ = \Delta H_{\text{sub}(\text{S})} - \Delta H_{f(\text{O}=\text{O})} + 2 \Delta H_{f(\text{S}=\text{O})}^\circ$$

$$\Delta H_{f(\text{S}=\text{O})}^\circ = \frac{1}{2} \times (-\Delta H_{\text{sub}(\text{S})} + \Delta H_{f(\text{O}=\text{O})} + \Delta H_{f(\text{SO}_2)}^\circ)$$

$$\Delta H_{f(\text{S}=\text{O})}^\circ = (0.5)(-222,8 - 497 - 296,8) = -508,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f(\text{S}=\text{O})}^\circ = -508,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice III.9

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de vaporisation de 10 g de glace de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

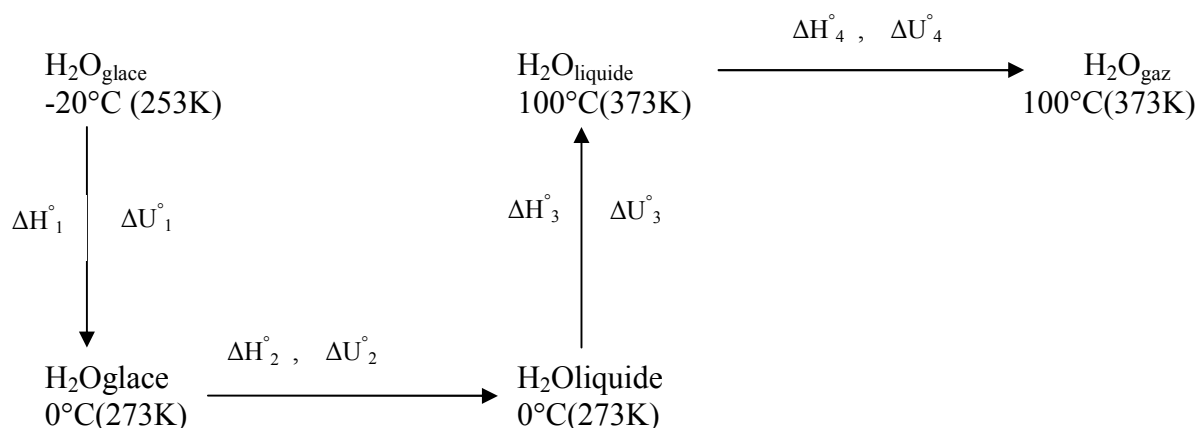
$$C_p(\text{H}_2\text{O, solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}, \text{ le volume, } V(\text{H}_2\text{O, solide}) = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O, liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}, \text{ le volume de H}_2\text{O, } V(\text{H}_2\text{O, liquide}) = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement d'état physique:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fusion, } 273\text{K}}(\text{H}_2\text{O, s}) = 80 \text{ cal.g}^{-1}, \Delta H^{\circ}_{\text{vaporisation, } 373\text{K}}(\text{H}_2\text{O, liquide}) = 539 \text{ cal.g}^{-1},$$

$$R \approx 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Solution III.9

1. Calcul de la variation d'enthalpie lorsque la température varie de -20°C à 100°C :

➤ L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{253}^{273} m C_p(\text{H}_2\text{O, s}) dT$$

On remarque que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^{\circ} = 10 \times 0,5 \times (273 - 253) = \mathbf{100 \text{ Cal.}}$$

➤ L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^{\circ} = m \Delta H_{\text{fusion}}^{\circ}$

$$\Delta H_2^{\circ} = 10 \times 80 = \mathbf{800 \text{ Cal.}}$$

➤ L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{273}^{373} m C_p(\text{H}_2\text{O, liq}) dT$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 10 \times 1 \times (373 - 273) = \mathbf{1\ 000 \text{ Cal.}}$$

➤ L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H_4^\circ = m\Delta H_{vap}^\circ$

$$\Delta H_4^\circ = 10 \times 539 = \mathbf{5\ 390\ Cal.}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 100 + 800 + 1000 + 5390 = \mathbf{7290\ Cal.}$$

2- Calcul de l'énergie interne lorsque la température varie de -20°C à 100°C :

$$\Delta H_{\text{Tot}}^\circ = \Delta U_{\text{Tot}}^\circ + \Delta(PV) \text{ soit } \Delta U_{\text{Tot}}^\circ = \Delta H_{\text{Tot}}^\circ - P\Delta V$$

$$\Delta U_{\text{Tot}}^\circ = \Delta H_{\text{Tot}}^\circ - P[V_g(373) - V_s(253)]$$

Avec : $V_g \gg V_s$

$$\Delta U_{\text{Tot}}^\circ = \Delta H_{\text{Tot}}^\circ - P \times \frac{nRT}{P} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta U_{\text{Tot}}^\circ = \Delta H_{\text{Tot}}^\circ - nRT; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$\Delta U_{\text{Tot}}^\circ = 7290 - \left(\frac{10}{18} \times 2 \times 373\right) = 6875,55\ \text{Cal}$$

Exercice III.10

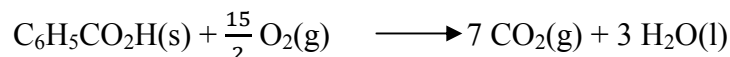
La combustion dans une bombe calorimétrique (volume constant) d'une pastille de 3,762 g d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) de masse molaire $122,12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans un grand excès d'oxygène dégage $99,44\ \text{kJ}$ à $298,15\ \text{K}$.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion.
2. Calculer la valeur de l'énergie interne molaire de combustion ΔU_{comb} de l'acide benzoïque à $298,15\ \text{K}$.
3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de combustion ΔH_{comb} de l'acide benzoïque à $298,15\ \text{K}$.
4. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation ΔH_f de l'acide benzoïque à $298,15\ \text{K}$.

Données : ΔH_f° à $298,15\ \text{K}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : -285,84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2(\text{g}) : -393,51\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solution III.10

1. L'équation-bilan de la réaction de combustion :



2. La combustion de 3,762 g d'acide benzoïque, c'est-à-dire $\frac{3,762}{122,12} = 0,0308$ mol a dégagé 99,44 kJ : $\Delta U = 99,44$ KJ

$$0,0308 \text{ mol} \longrightarrow -99,44 \text{ KJ}$$

$$1 \text{ mol} \longrightarrow ? \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{\text{comb}} = \frac{-99,44 \times 1}{0,0308} = -3228,57 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. On connaît la relation entre énergie interne de réaction et enthalpie de réaction :

$$\Delta H_{\text{comb}} = \Delta U_{\text{comb}} + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2} \text{ mol}$$

L'application numérique donne :

$$\Delta H_{\text{comb}} = -3228,57 + (-0,5) \times 8,314 \cdot 10^{-3} \times 298,15 = -3229,809 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. La loi de Hess nous dit que l'enthalpie de combustion peut être reliée aux enthalpies de formation des composés :

La combustion a eu lieu à volume constant. Cependant le nombre de moles de gaz diminue durant la réaction et donc la pression diminue. Il est cependant précisé que l'oxygène est en grand excès.

La loi de Hess peut donc s'appliquer

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_f^{\circ} (\text{produits}) - \sum n_i \Delta H_f^{\circ} (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = 3\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) + 7\Delta H_f^{\circ} (\text{CO}_2) - \Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) - \frac{15}{2} \Delta H_f^{\circ} (\text{O}_2)$$

L'enthalpie de formation d'un corps pur dans l'état standard est nulle.

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{O}_2) = 0 \text{ (corps simple)}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = -\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} + 7\Delta H_f^{\circ} (\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O})$$

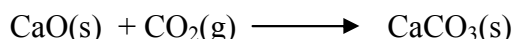
$$\Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = -\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} + 7\Delta H_f^{\circ} (\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = -(-3229,809) + 7(-393,51) + 3(-285,84) = -382,28 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = -382,28 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice III.11

Soit la réaction réalisée à $P_0=1\text{atm}$ et $T_0=298\text{K}$

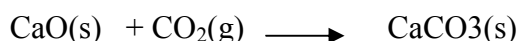


1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction ΔH° réalisée à $T_0=298\text{K}$ notée $\Delta H^\circ(T_0)$.
2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? pourquoi.
3. Calculer l'énergie interne standard ΔU° lorsque la réaction est réalisée à volume constant et à 298K .
4. Calculer l'enthalpie standard de formation de la liaison C=O dans la molécule CO_2 .
5. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction ΔH° réalisée à $T=600\text{K}$ notée $\Delta H^\circ(T)$.

Données :

Corps	ΔH_f° (KJ/mole)	S° (J/mole.K)	C_p° (J/mole.K)
CaO(s)	-635,6	39,7	42,8
CO ₂ (g)	-393,5	213,6	37,1
CaCO ₃ (s)	-1206,87	92,9	81,9

$\Delta H_l^\circ(\text{O}=\text{O}) = -498 \text{ KJ/mole}$; $\Delta H_{\text{sublimation}}^\circ(\text{C}) = 717 \text{ KJ/mole}$; $R=8,31 \text{ J/mol.K}$

Solution III.11

1. L'enthalpie standard de cette réaction $\Delta H^\circ(T_0)$:

$$\Delta H^\circ(T_0) = \sum n_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta H^\circ(T_0) = \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CaO, s}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$= -1206,87 - (-635,6) - (-393,5)$$

$$\Delta H^\circ(T_0) = -177,77 \text{ KJ}$$

2. $\Delta H^\circ(T_0) < 0 \Leftrightarrow$ la réaction dégage de la chaleur d'où elle est exothermique
3. L'énergie interne standard ΔU° lorsque la réaction est réalisée à volume constant et à 298K :

$$\Delta H^\circ(T_0) - \Delta U^\circ(T_0) = \Delta n R T_0$$

$$\Delta U^\circ(T_0) = \Delta H^\circ(T_0) - \Delta n R T_0$$

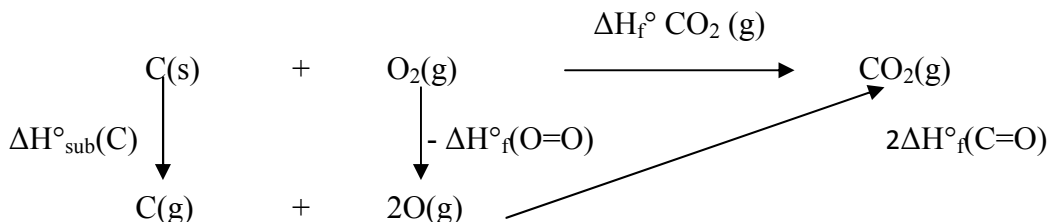
$$\Delta n = \sum n_i(\text{produits gazeux}) - \sum n_j(\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n = 0 - (1+0) = -1 \text{ mole}$$

$$\Delta U^\circ(T_0) = -177,77 \times 10^3 - (-1) \times 8,31 \times 298 = -175293,62 \text{ J}$$

$$\Delta U^\circ(T_0) = -175,29 \text{ KJ.}$$

4. L'enthalpie standard de formation de la liaison C=O dans la molécule CO₂.



$$\Delta H^\circ_f \text{ CO}_2 (\text{g}) = \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) - \Delta H^\circ_f(\text{O}=\text{O}) + 2\Delta H^\circ_f(\text{C}=\text{O})$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C} = \text{O}) = \frac{\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) - \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) + \Delta H^\circ_f(\text{O}=\text{O})}{2}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C} = \text{O}) = \frac{-393,5 - 717 + (-498)}{2} = -804,25 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C} = \text{O}) = -804,25 \text{ KJ/mole}$$

5. L'enthalpie standard de cette réaction à T=600K notée ΔH°(T).

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_i C_{p_i}(\text{produits}) - \sum_i C_{p_i}(\text{réactifs})$$

$$= C_p(\text{CaCO}_3) - C_p(\text{CO}_2) - C_p(\text{CaO})$$

$$= 81,9 - 37,1 - 42,8$$

$$= 2 \text{ J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + 2 \times (T - T_0)$$

$$= -177,77 \times 10^3 + 2 \times (600 - 298) = -177166 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ(T) = -177,16 \text{ KJ}$$

Exercice III.12

L'enthalpie molaire de combustion du méthane (CH₄) à 25°C et sous atmosphère est égale à -212,8 Kcal. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes (1) et (2) :



- 1- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux à 25°C.
- 2- Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du méthane à 1273K en utilisant :
 - a) La méthode du cycle
 - b) La loi de Kirchhoff

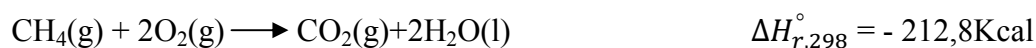
Données: En $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, les C_p de chaque constituant en supposant qu'ils sont constants dans le domaine de température 298-1273K

$$C_p(\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \quad C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \quad C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \quad C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \quad C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(373) = 9,7 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solution III.12

1) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :



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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g})$$

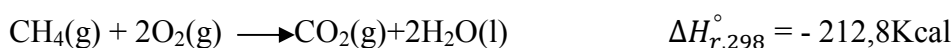
$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

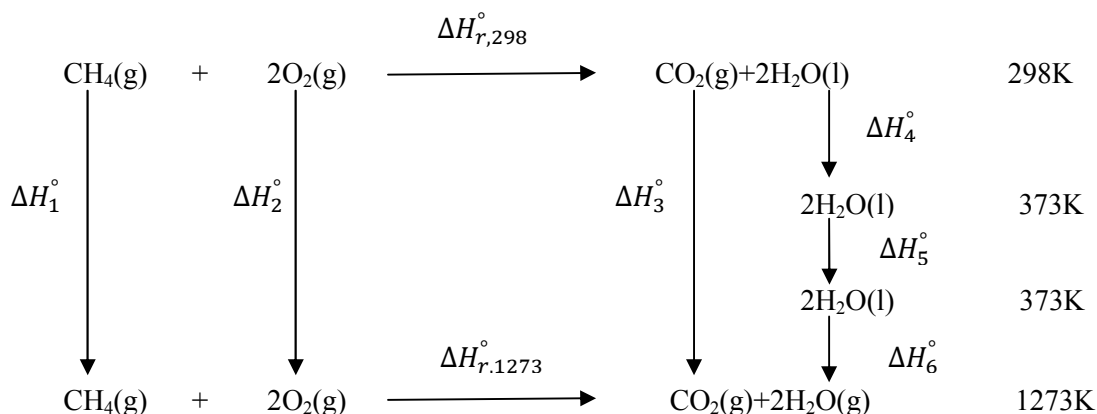
2) L'enthalpie molaire standard de combustion du méthane à 1273K :

a) *En appliquant la méthode des cycles*



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1237K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.





$$\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{r,1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{r,298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CH}_4, \text{g})] dT = \text{C}_{p(\text{CH}_4)}(1273-298) = 13,2 \times 10^{-3} (975) = 12,87 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [2\text{Cp}(\text{O}_2, \text{g})] dT = 2\text{C}_{p(\text{O}_2)}(1273-298) = 2 \times 7,6 \times 10^{-3} (975) = 14,82 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 27,69 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [\text{Cp}(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 11,2 \times 10^{-3} (1273-298) = 10,92 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{373} [2\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

$$\Delta H_4^\circ = 2 \times 18 \times 10^{-3} (373-298) = 2,7 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2 \times \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2 \times 9,7 = 19,40 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_6^\circ = \int_{373}^{1273} [2\text{Cp}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_6^\circ = 2 \times 9,2 \times 10^{-3} (1273-373) = 16,56 \text{Kcal}$$

On trouve:

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ + \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = 12,87 - 14,82 + 10,92 + 2,7 + 19,4 + 16,56 - 212,8$$

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{Kcal}$$

- b) En appliquant la méthode de Kirchoff avec changement de phase, on trouve le même résultat :

$$\Delta H_{r,1273}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta H_{\text{vap},373}^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_p dT$$

Avec :

$$\Delta C_p = \sum n_i C_{p(\text{produits})} - \sum n_i C_{p(\text{réactifs})}$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C_p = 11,2 + 2(18) - 13,2 - 2(7,6) = 18,8 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta C'_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C'_p = 11,2 + 2(9,2) - 13,2 - 2(7,6) = 1,2 \text{ cal.mol}^{-1}$$

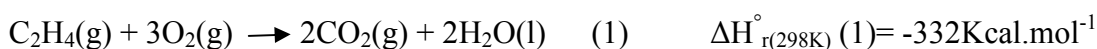
$$\Delta H_{r,1273}^{\circ} = -212,8 + 18,8 \times 10^{-3} (373-298) + (2 \times 9,7) + (1,2 \times 10^{-3} (1273-373))$$

$$\Delta H_{r,1273}^{\circ} = -190,91 \text{ Kcal}$$

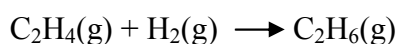
On trouve le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

Exercice III.13

On donne, dans les conditions standards, les réactions de combustion suivantes :



- 1- Déterminer la chaleur standard $\Delta H_{r(298\text{K})}^{\circ}$ de la réaction suivante :

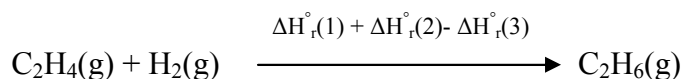
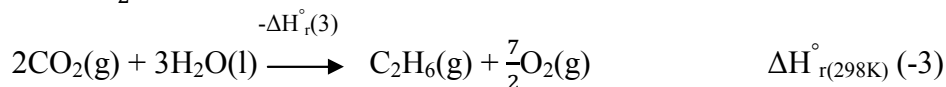
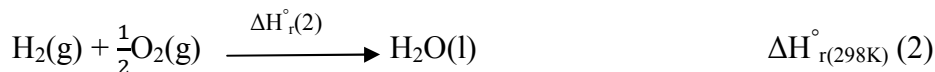
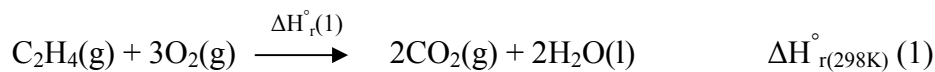


- 2- Calculer la chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ sachant que $\Delta H_{r(298\text{K})}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{g} = 8,04 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

- 3- En utilisant un cycle, déterminer la chaleur de formation de la liaison simple C-C sachant que $\Delta H_{\text{sublimation}}^{\circ}(\text{C}_s) = 171,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_{r(298\text{K})}^{\circ}(\text{H-H}) = -104 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta H_{r(298\text{K})}^{\circ}(\text{C-H}) = -99,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

Solution III.13

1) La chaleur standard $\Delta H_{r(298K)}^\circ$ de la réaction:



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r(1)}^\circ + \Delta H_{r(2)}^\circ - \Delta H_{r(3)}^\circ$$

$$= -332 - 68,3 - (-72,8) = -327,5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_r^\circ = -327,5 \text{ Kcal}$$

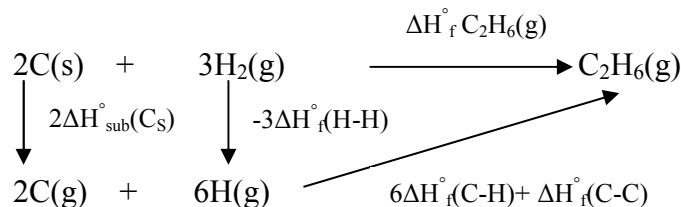
$$2) \quad \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \quad \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta H_r^\circ + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -327,5 + (8,04)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -319,46 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

3) La chaleur de formation de la liaison simple C-C



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_\text{s}) - 3\Delta H_f^\circ(\text{H-H}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{C-H}) + \Delta H_f^\circ(\text{C-C})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C-C}) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}_\text{s}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H-H}) - 6\Delta H_f^\circ(\text{C-H})$$

$$= -319,46 - 2(171,2) + 3(-104) - 6(-99,5)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C-C}) = -376,86 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Exercice III.14

On réalise la combustion complète de 4 grammes d'éthanol liquide C_2H_5OH avec la quantité stœchiométrique de dioxygène à pression constante et sous 1 atmosphère. On mesure la quantité de chaleur dégagée soit : 118,96KJ ramenés à 25°C. L'eau obtenue est à l'état liquide.

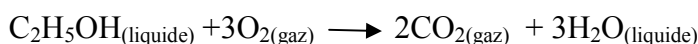
- 1- Ecrire la réaction de combustion de l'éthanol liquide C_2H_5OH
- 2- Déterminer l'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol.
- 3- Sachant que l'enthalpie molaire de combustion de l'acide acétique liquide CH_3COOH est $\Delta H^\circ_{comb} = -873,62 \text{ KJ.mol}^{-1}$ à 298K, calculer l'enthalpie de la réaction suivante à cette même température



Donnée: $M_{C_2H_5OH} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution III.14

- 1) La réaction de combustion de l'éthanol liquide :



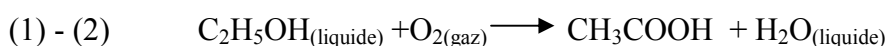
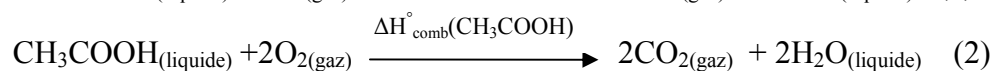
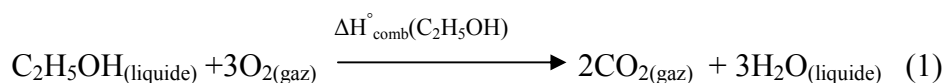
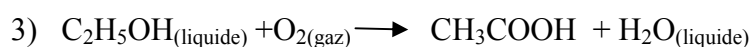
- 2) La combustion d'une mole d'éthanol dégagerait:

$$\Delta H = -118,96 \text{ KJ} \longrightarrow 4 \text{ g}$$

$$\longrightarrow 46 \text{ g}$$

$$Q_p = \frac{-118,96 \times 46}{4} = -1368,04 \text{ KJ/mole}$$

L'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol : $\Delta H^\circ_{comb} = -1368,04 \text{ KJ/mole}$



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{comb}(C_2H_5OH) - \Delta H^\circ_{comb}(CH_3COOH)$$

$$\Delta H^\circ_r = -1368,04 - (-873,62) = -494,42 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_r = -494,42 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Exercice III.15

- 1) En appliquant le 1^{er} principe de la thermodynamique, montrer que la chaleur Q_v échangée au cours d'une transformation isochore est égale à la variation de son énergie interne ΔU et que la chaleur échangée à pression constante Q_p est égale à la variation de son enthalpie ΔH (seul sera considéré le travail des forces de pression).
- 2) On considère la transformation (A) qui concerne l'augmentation de la température de -1°C à $+1^\circ\text{C}$ d'une mole de H_2O à la pression atmosphérique. Calculer la chaleur de réaction $\Delta H=Q_p$ échangée au cours de cette transformation et en déduire la différence entre Q_p et Q_v .
- 3) On considère la transformation (B) qui concerne l'augmentation de la température de 99°C à 101°C de 1 mole H_2O à la pression atmosphérique. Calculer la chaleur de réaction $\Delta H=Q_p$ échangée au cours de cette transformation et en déduire la différence entre Q_p et Q_v .
- 4) Comparer les différences entre Q_p et Q_v pour les deux transformations A et B puis conclure.

Données :

	C_p (J/K.mol)	Chaleur latente en KJ/mole	Volume molaire en cm^3/mole
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	37,62	$L_f(273,15\text{K})=5,994$	19,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	75,24	$L_v(373,15\text{K})=40,626$	18
$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	33,3		

$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ est considérée comme gaz parfait

Solution III.15

Le 1^{er} principe de la thermodynamique

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU : variation de l'énergie interne

Q : Quantité de chaleur échangée

W : travail

$$\begin{cases} Q_v = \Delta U \\ Q_p = \Delta H \end{cases}$$

$$1) \Delta U = Q + W$$

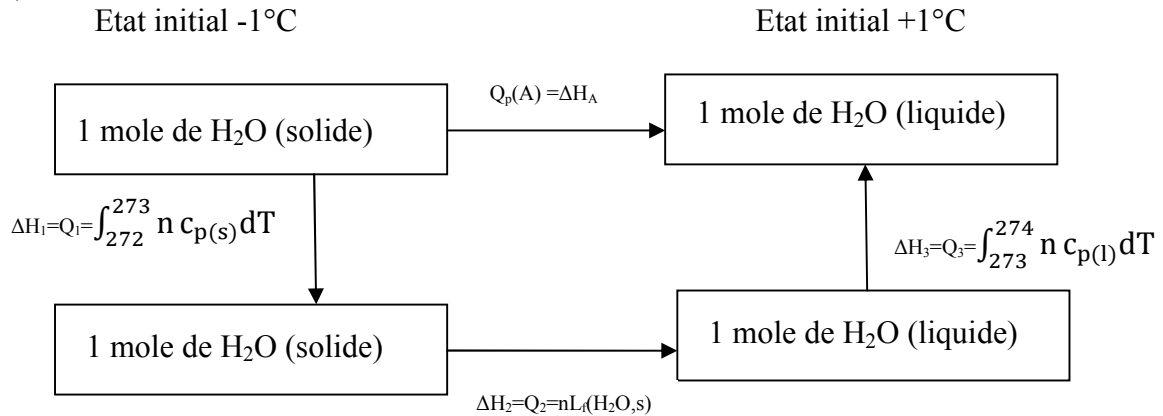
$$V = \text{cte} \rightarrow dV = 0 \quad \Delta U = Q_v - \int_{V_1}^{V_2} P dV \overset{0}{=} Q_v ; \quad \Delta U = Q_v$$

$$P = \text{cte} \rightarrow dP = 0 \quad \Delta U = Q_p - \int_{V_1}^{V_2} P dV = Q_p - P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H = \int c_p dT$$

2)



$$\Delta H_A = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_A = \int_{272}^{273} n c_{p(s)} dT + nL_f(H_2O,s) + \int_{273}^{274} n c_{p(l)} dT = 1 \times 37,62 (273-272) + 1 \times 5994 + 75,24 (274-273) = 6106,86J$$

$$\Delta H_A = \mathbf{6106,86J}$$

On va déduire $Q_v - Q_p$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \longrightarrow \Delta H - \Delta U = \Delta(PV) = P \Delta V + V \Delta P$$

$$P = \text{cte} \longrightarrow \Delta P = 0 \begin{cases} \Delta U = Q + W \\ dU = \delta Q + W \end{cases} \iff \{ \Delta H = Q_p \iff P = \text{Cste} \}$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad ; \quad \begin{cases} \Delta H - \Delta U = P \Delta V \\ Q_v - Q_p = P \Delta V \end{cases}$$

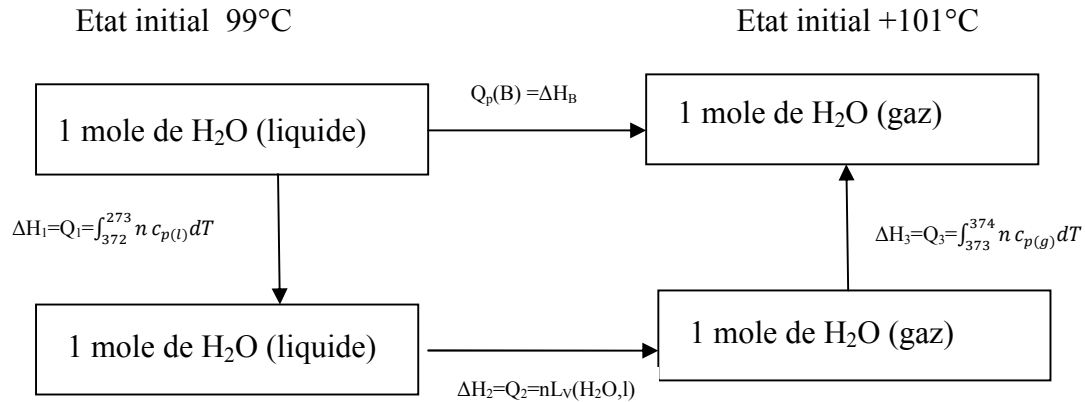
$$Q_p - Q_v = P \Delta V (A) = P \Delta V_1 + P \Delta V_2 + P \Delta V_3$$

$$= P \underbrace{(V(\text{eau,s}) - V(\text{eau,s}))}_0 + P(V(\text{eau,l}) - V(\text{eau,s})) + P \underbrace{(V(\text{eau,l}) - V(\text{eau,l}))}_0$$

$$Q_p(A) - Q_v(A) = P(V(\text{eau,l}) - V(\text{eau,s})) = 1,01325 \times 10^5 \times ((18-19,6)10^{-6})$$

$$Q_p(A) - Q_v(A) = \mathbf{-0,162J}$$

3)



$$\Delta H_B = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_B = \int_{372}^{373} n c_{p(l)} dT + nL_v(H_2O,s) + \int_{373}^{374} n c_{p(g)} dT = 1 \times 75,2 (373-372) + 1 \times 40,626 \cdot 10^3 + 33,3 (374-373) = 6106,86J$$

$$\Delta H_B = 40728,5J$$

$$Q_p - Q_v = P\Delta V (B) = P\Delta V_1 + P\Delta V_2 + P\Delta V_3$$

$$= P(\underbrace{V(eau,l) - V(eau,l)}_0) + P(V(eau,v) - V(eau,l)) + P(\underbrace{V(eau,v) - V(eau,v)}_0)$$

$$V(eau, v) = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 8,31 \times 373}{1,013 \cdot 10^5} = 30,6 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$Q_p(B) - Q_v(B) = P(V(eau,v) - V(eau,l)) = 1,0132 \times 10^5 \times (30,6 \cdot 10^{-3} - 18 \cdot 10^{-6})$$

$$Q_p(B) - Q_v(B) = 3098,56J$$

4)

$$Q_p(B) - Q_v(B) \gg Q_p(A) - Q_v(A)$$

On a : $V(l) \approx V(s)$ et $V(l) \ll \ll V(g)$

Les volumes de solide(s) et liquide (l) sont négligeables devant le volume de gaz (g)

Exercice III.16

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction :



1. En utilisant les chaleurs de formation standard ΔH_f°
2. En utilisant les chaleurs de combustion standard ΔH_c°

Données :

	C₂H₆(g)	C₂H₄(g)	H₂(g)
ΔH_f° (KJ.mole ⁻¹)	-84,66	52,25	/
ΔH_c° (KJ.mole ⁻¹)	-1558	-1410	-295

Solution III.16

1. Calculons ΔH_r° en utilisant les chaleurs de formation standard :

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

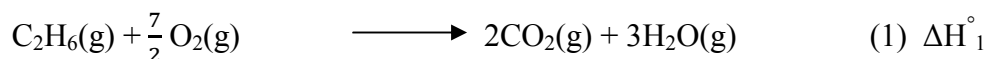
$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

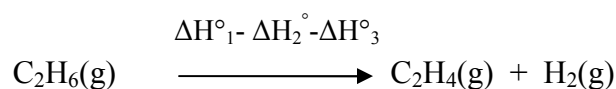
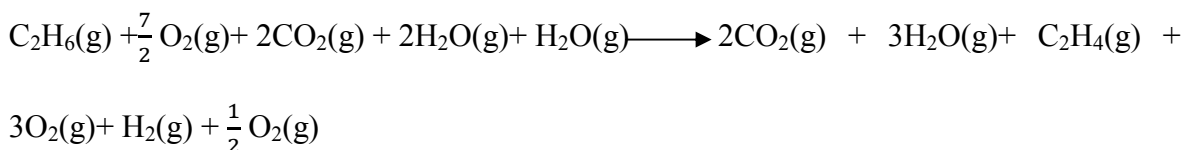
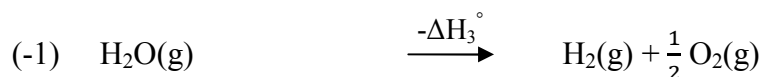
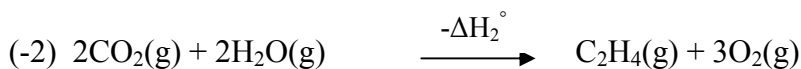
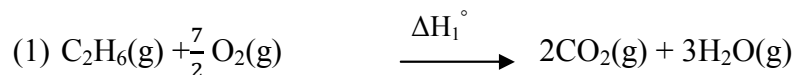
$$= 52,25 - (-84,66) = 136,91 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \mathbf{136,91 \text{ KJ}}$$

2. Calculons ΔH_r° en utilisant les chaleurs de combustion standard :



En combinant les trois réactions :



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{f,1}^{\circ} - \Delta H_{f,2}^{\circ} - \Delta H_{f,3}^{\circ}$$

$$= -1558 - (-1410) - (-295) = 147 \text{ KJ}$$

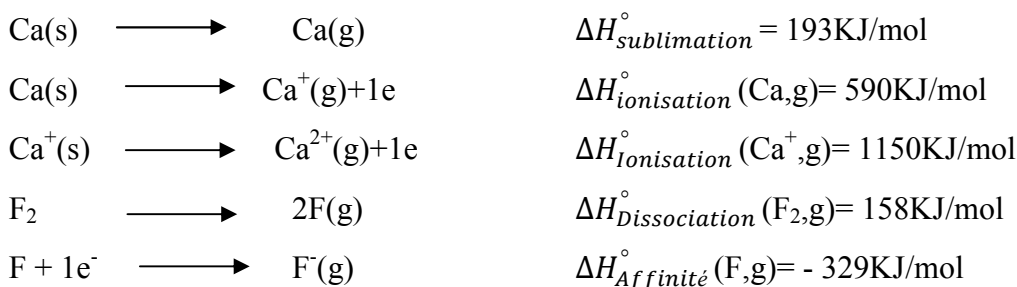
$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 147 \text{ KJ}$$

Exercice III.17

L'enthalpie standard de formation ΔH_f° (298,15K) de CaF_2 à $T=298,15\text{K}$ est égale à -1220 KJ/mol.

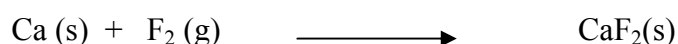
- 1) Ecrire la réaction de formation $\text{CaF}_2(\text{s})$
- 2) En construisant le cycle approprié (cycle de Born-Haber), calculer l'enthalpie réticulaire $\Delta H_{réticulaire}^{\circ}(298,15)$ du fluorure de calcium $\text{CaF}_2(\text{s})$.

On donne les enthalpies standard des réactions à $T=298,15\text{K}$:



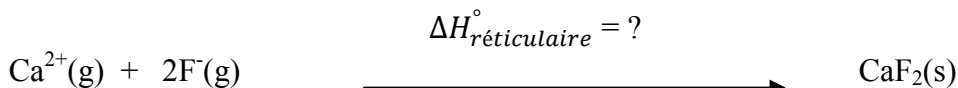
Solution III.17

- 1) La réaction de formation $\text{CaF}_2(\text{s})$ à partir de ses éléments simples et purs pris à l'état standard à $T=298,15\text{K}$:

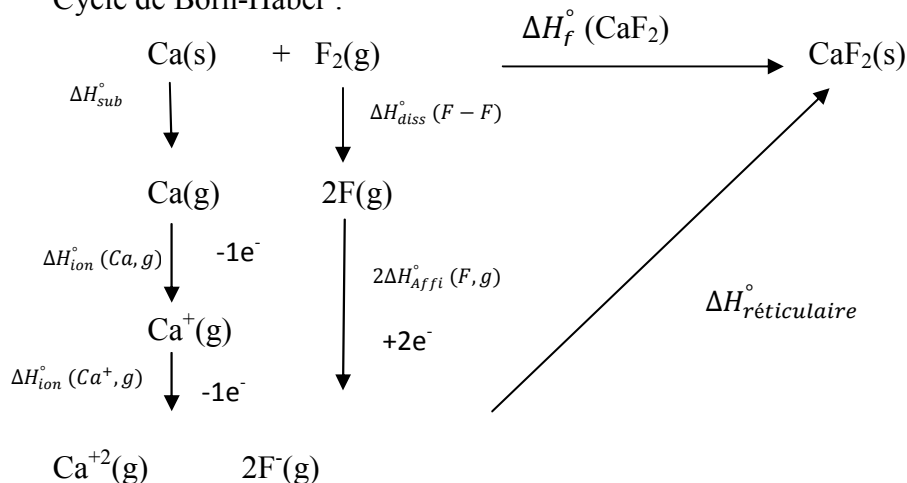


- 2) L'enthalpie réticulaire $\Delta H_{réticulaire}^{\circ}(298,15)$ du fluorure de calcium $\text{CaF}_2(\text{s})$:

L'énergie réticulaire : c'est l'énergie de formation du cristal ionique à partir de ces ions pris à l'état gazeux.



Cycle de Born-Haber :



$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CaF}_2) = \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{Ca}) + \Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Ca}, \text{g}) + \Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Ca}^{+}, \text{g}) + \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{F}-\text{F}) + 2\Delta H_{\text{Affi}}^{\circ}(\text{F}, \text{g}) + \Delta H_{\text{réticulaire}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{réticulaire}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{CaF}_2) - \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{Ca}) - \Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Ca}, \text{g}) - \Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Ca}^{+}, \text{g}) - \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{F}-\text{F}) - 2\Delta H_{\text{Affi}}^{\circ}(\text{F}, \text{g})$$

$$\Delta H_{\text{réticulaire}}^{\circ} = -1220 - 193 - 590 - 1150 - 158 - 2(-329) = -2653 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{réticulaire}}^{\circ} = -2653 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

EXERCICE III.18

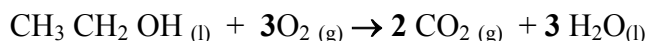
A 273 K, la combustion sous une atmosphère d'une certaine quantité d'éthanol liquide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en présence de 22,4 litres d'oxygène dégage 82 Kcal.

- 1) Calculer la quantité d'éthanol utilisée, sachant qu'il reste, après combustion 5,6L d'oxygène non utilisé.
- 2) Calculer la quantité de chaleur de combustion relative à une mole d'éthanol réalisé à volume constant. Que devient cette chaleur de réaction à pression constante.
- 3) Sachant qu'à 273 K, la variation d'enthalpie de combustion d'une mole d'acide acétique liquide ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) est de -209 Kcal, calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à 273 K : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Donnée : $R = 2\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution III.18

La réaction de combustion s'écrit :



1. Une mole d'éthanol liquide nécessite trois moles d'O₂.

Au départ, il y avait 1 mole d'O₂ (conditions normales de température et de pression

V=22,4 L), il reste $\frac{5,6}{22,4} = 0,25$ mole d'O₂ ;

(1 - 0,25) = 0,75 mole a été utilisée.

Donc la quantité utilisée est $\frac{0,75}{3} = 0,25$ mole d'éthanol

2. A pression constante, on a : $Q_p = Q_v + \Delta nRT$

Pour **une mole** d'éthanol, à volume constant, on a :

$$0,25 \text{ mol} \longrightarrow Q = - 82 \text{ Kcal}$$

$$1 \text{ mol} \longrightarrow Q_v = ?$$

$$Q_v = \frac{-82}{0,25} = - 328 \text{ Kcal/mole}$$

Calculons Q_p

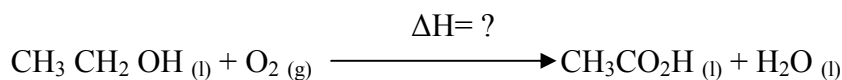
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

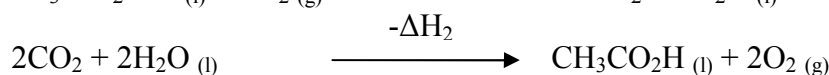
$$Q_p = -328 + (-1 \times 2 \times 10^{-3} \times 273) = - 328,54 \text{ Kcal}$$

$$Q_p = - 328,54 \text{ Kcal}$$

3. La variation d'enthalpie de la réaction suivante à 273 K :



On a:



$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H = -328,54 - (-209) \implies \Delta H = - 119,54 \text{ Kcal}$$

***CHAPITRE IV: SECOND PRINCIPE DE
LA THERMODYNAMIQUE***

RAPPELS DE COURS**IV.1. Introduction :****Insuffisance du premier principe :**

Toutes les transformations naturelles sont spontanées, elles ne sont pas réversibles et le retour à l'état initial n'est jamais possible spontanément.

Le premier principe de la thermodynamique (principe de conservation de l'énergie) n'exclut pas le sens inverse des transformations naturelles mais il ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution d'une telle transformation.

Exemple1 : un gaz contenu dans un volume est mis en contact avec un récipient vide, si on ouvre le robinet, le gaz occupe tout le volume disponible

Si on analyse la transformation inverse, la production du vide dans le récipient ne peut pas se faire spontanément

Exemple2 : un corps chaud + un corps froid \rightleftharpoons deux corps à la même température

Le transfert de chaleur passe du corps chaud vers le corps froid mais l'inverse est impossible spontanément.

IV.2. Enoncé du second principe de la thermodynamique :

Si A et B sont deux états d'équilibre du système, le premier principe ne permet pas de savoir si celui-ci passe de A vers B ou de B vers A spontanément, le deuxième principe permet de répondre à cette question, c'est le principe d'évolution.

IV.2.1. La fonction d'état : Entropie

Clausius (physicien allemand) a introduit en 1845 une fonction d'état appelée entropie notée S. Sa variation ΔS au cours d'une transformation d'un état 1 vers un état 2 entre un système en contact thermique avec le milieu extérieur est donnée par la relation :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

T : Température de la source en contact thermique avec le système

δQ : La quantité de chaleur élémentaire échangée avec le milieu extérieur

L'unité de l'entropie est le $J.K^{-1}$, c'est une grandeur extensive.

L'entropie S mesure le désordre d'un système : plus le désordre d'un système augmente plus l'entropie croît. Pour une substance donnée. Les particules sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux.

Bilan entropique :

Le deuxième principe affirme qu'au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer, elle reste constante si la

transformation est réversible, elle augmente si la transformation est irréversible alors que son énergie interne reste constante.

On écrit :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{ext (source)}} = \Delta S_{\text{créé}} = \Delta \sigma \geq 0$$

Remarque

Comme les transformations naturelles ne se réalisent jamais dans des conditions réversibles donc l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter $\Delta S_{\text{créé}} = \Delta \sigma > 0$

Dans ce cas, l'entropie ne se conserve pas, il s'est créé une entropie σ appelée création irréversible d'entropie.

Le bilan entropique peut se faire autrement, la variation d'entropie peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{système}} &= \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{création par irréversibilité}} \\ &= \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta \sigma \end{aligned}$$

Avec $\Delta S_{\text{ext}} = - \Delta S_{\text{échangée}}$

$$\Delta S_{\text{créé}} = \Delta S_{\text{système}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

On distingue deux cas :

Transformation réversible : $\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{échangée}} \iff \Delta \sigma = 0$

Transformation irréversible : $\Delta S_{\text{système}} > \Delta S_{\text{échangée}} \iff \Delta \sigma > 0$

Le signe de $\Delta \sigma$ permet de juger la spontanéité de la transformation. L'entropie n'est pas une grandeur conservative. C'est en cela que le deuxième principe est un principe d'évolution.

IV.2.2. Calcul de la variation d'entropie

IV.2.2.a. Lors d'une variation de température sans changement de phase :

✓ **Cas des solides et liquides :**

$$\delta Q = n c dT \quad \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B n c \frac{dT}{T} = n c \int_A^B \frac{dT}{T} \quad \Delta S = n c \ln \frac{T_B}{T_A}$$

✓ **Cas d'un gaz parfait :**

Pour une transformation isotherme réversible : $dT=0$

$$\Delta S_{\text{isotherme}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Pour une transformation isochore réversible : $dV=0$

$$\Delta S_{\text{isochore}} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Pour une transformation isobare réversible : $dp=0$

$$\Delta S_{\text{isobare}} = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Pour une transformation adiabatique réversible : $dQ=0$

$$\Delta S_{\text{adiabatique}} = 0$$

IV.2.2.b. Lors d'un changement d'état :

Le changement d'état se fait à température constante

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{changement}}}{T_{\text{changement}}}$$

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{Q_{\text{fusion}}}{T_f} = \frac{n L_f}{T_f} \quad \text{ou} \quad \Delta S_{\text{fusion}} = \frac{m L_f}{T_f} \quad (\text{tout dépend de l'unité de } L_f)$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{Q_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{n L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \quad \text{ou} \quad \Delta S_{\text{vap}} = \frac{m L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$$

IV.2.3. 3^{ème} principe de la thermodynamique (Entropie Absolue) :

A la température du zéro absolu ($T= 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle: $S_0 = 0 \text{ K}$, **corps pur** = $0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

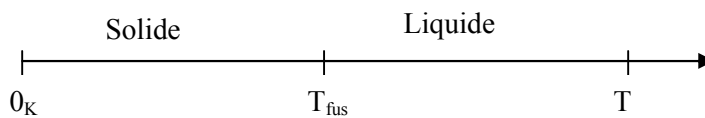
Entropie d'un corps pur

A partir du 3^{ème} principe on peut déterminer l'entropie d'un corps pur à la température T

$$S_T = \int_0^T n C_p \frac{dT}{T} \quad P = \text{cste}$$

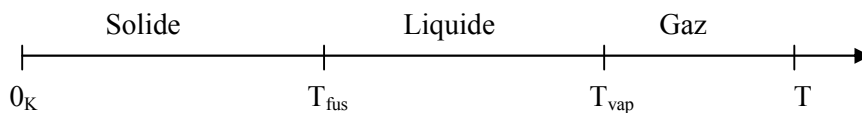
$$S_T = \int_0^T n C_V \frac{dT}{T} \quad V = \text{cste}$$

Le système à la température T est à l'état liquide:



$$S_T = \int_0^T n C_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^T n C_{p(l)} \frac{dT}{T}$$

Le système à la température T est à l'état gazeux:



$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^T nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T nC_{p(v)} \frac{dT}{T}$$

Pour calculer S° à n'importe quelle température T , on utilise la relation suivante:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T nC_p \frac{dT}{T} \quad P=\text{cste}$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T nC_V \frac{dT}{T} \quad V=\text{cste}$$

L'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards à $T=298\text{K}$:

$$\Delta S_{R,298}^0 = \sum S_{298}^0 (\text{Produits}) - \sum S_{298}^0 (\text{Réactifs})$$

Variation de ΔS_R° avec la température

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Avec : $\Delta C_p = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$

IV.3. Application du 2^{ème} principe aux machines thermiques :

IV.3.1. Définition :

Une machine thermique est un appareil qui fonctionne selon un cycle thermodynamique et qui effectue un travail par la suite d'un transfert de chaleur d'un corps chaud à haute température vers un corps à basse température.

IV.3.2. Les différents cycles thermiques :

Cycles monothermes : (2^{ème} principe selon Kelvin-thomson)

Un système, décrivant un cycle et n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur ne peut fournir du travail. Le cycle est dit monotherme.

Cycles dithermes : (2^{ème} principe selon Carnot)

Pour qu'un système décrivant un cycle de transformations puisse fournir du travail, il faut qu'il échange de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur extérieures ayant des températures différentes, le cycle est dit ditherme.

IV.3.3. Rendement de machines thermiques :

Le rendement d'une machine thermique est toujours le rapport positif : recettes/dépenses.

Moteur thermique : Son rôle est de fournir du travail au milieu extérieur ($W < 0$) en échange de la quantité de chaleur reçue par la source chaude ($Q_c < 0$).

Le rendement s'écrit : $\rho = -\frac{W}{Q_c}$

Or $W = -(Q_c + Q_f)$ d'où $\rho = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$

Comme les quantités de chaleurs sont proportionnelles aux températures T_c et T_f , on a donc :

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c} \quad \text{soit } \rho = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \rho < 1$$

Machine frigorifique : Son rôle est d'extraire de la chaleur de la source froide ($Q_f > 0$) en recevant du travail du milieu extérieur ($W > 0$) et en cédant une quantité de chaleur à la source chaude ($Q_c < 0$).

L'efficacité frigorifique s'écrit : $\rho_f = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f}$

$$\rho_f = -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \rho_f > \text{ ou } < 1$$

Pompe à chaleur : Son rôle est de fournir une quantité de chaleur Q_c à la source chaude ($Q_c < 0$) en recevant du travail du milieu extérieur ($W > 0$) et en restituant une quantité de chaleur de la source froide. ($Q_f > 0$).

L'efficacité thermique s'écrit :

$$\rho_p = \frac{-Q_c}{W} = -\frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad \rho_p > 1$$

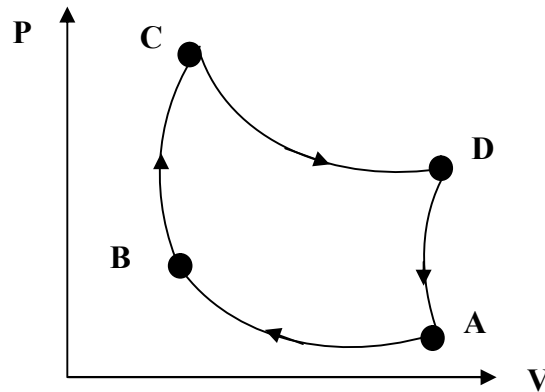
Schéma récapitulatif :

Moteur thermique

Réfrigérateur ou pompe à chaleur

IV.3. 4. Etude du cycle de Carnot

Moteur thermique : le cycle de Carnot est constitué de deux isothermes réversibles (AB et CD) et deux adiabatiques réversibles (BC et DA)



Transformation AB : compression isotherme $\Delta U_{AB} = 0$

$$W_{AB} = - Q_{AB} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Transformation BC : compression adiabatique $Q_{BC} = 0$

$$\Delta U_{BC} = W_{BC} = nc_v(T_c - T_f)$$

Transformation CD : détente isotherme $\Delta U_{CD} = 0$

$$W_{CD} = - Q_{CD} = -nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Transformation DA : détente adiabatique $Q_{DA} = 0$

$$\Delta U_{DA} = W_{DA} = nc_v(T_f - T_c)$$

Pour le cycle on a $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$

$$\text{Soit : } \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0$$

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

$$\text{D'où : } \underbrace{W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}} + Q_{AB} + Q_{CD} = 0$$

$$W_{\text{tot}} + Q_f + Q_c = 0 \quad , \text{ on pose : } Q_{AB} = Q_f \text{ et } Q_{CD} = Q_c$$

Remarque:

Cette relation est valable pour tout cycle ditherme.

Un cycle ditherme est moteur ($W < 0$) lorsqu'il est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre.

$$\begin{aligned} W_{\text{tot}} &= W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \\ &= -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} + nc_v(T_c - T_f) - nRT \ln \frac{V_D}{V_C} + nc_v(T_f - T_c) \end{aligned}$$

$$W_{\text{tot}} = -nRT_f \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Le rendement ρ est égale à $\rho = -\frac{W_{\text{tot}}}{Q_c}$

$$\rho = \frac{nRT_f \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}}$$

En utilisant la relation de Laplace pour les deux adiabatiques, on a :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\text{Soit } \rho = \frac{nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (1)$$

Or on a aussi : $W_{\text{tot}} + Q_c + Q_f = 0$ d'où $W_{\text{tot}} = -(Q_c + Q_f)$

$$\rho = -\frac{W_{\text{tot}}}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \quad (2)$$

Par identification de (1) et (2) on a $\frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c}$

$$\text{Soit } 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \implies \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_c}{T_c}$$

D'où : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$ c'est l'égalité de Clausius pour un cycle réversible

Cette expression peut être généralisée à un système décrivant un cycle réversible en échangeant de la chaleur avec une infinité de source :

$$\text{On aura : } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ ou bien } \oint \frac{\partial Q_{\text{rév}}}{T} = 0$$

Remarque :

Théorème de Carnot : tous les cycles irréversibles fonctionnant avec les mêmes sources de chaleur ont un rendement inférieur à celui des cycles réversibles :

$$\rho_{\text{irrev}} < \rho_{\text{rev}} \text{ soit } \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0 \text{ inégalité de Clausius pour un cycle irréversible}$$

Exercice IV.1

Un morceau de métal de masse $m=200\text{g}$ à une température $T_1=40^\circ\text{C}$ est plongé dans une rivière de température $T_2=25^\circ\text{C}$. Calculer :

- 1- La variation d'entropie du métal ;
- 2- La variation d'entropie de la rivière ;
- 3- La variation d'entropie du système rivière-métal

Données : $C_p(\text{métal}) = 200 \text{ cal.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Solution IV.1

La rivière est une source de chaleur. Donc, le métal dont la température initiale est $T_1=40^\circ\text{C}$ se refroidit jusqu'à la température $T_2=25^\circ\text{C}$ qui est celle de la source.

1) ΔS du métal :

$$dS_m = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = mc_p \int \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_m = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 200 \times 10^{-3} \times 200 \ln \frac{298}{313} = -1,96 \text{ cal.K}^{-1}.$$

$$\Delta S_m = -1,96 \text{ cal.K}^{-1}.$$

2) ΔS de la rivière:

La rivière est une source de la chaleur. Elle reçoit la chaleur cédée par le métal.

$$\Delta S_r = -\frac{Q_{\text{rév}}}{T_2} = -\frac{mc_p(T_2 - T_1)}{T_2} = -\frac{200 \times 10^{-3} \times 200(298 - 313)}{298} = 2,01 \text{ cal.K}^{-1}.$$

$$\Delta S_r = 2,013 \text{ cal.K}^{-1}.$$

3) ΔS du système (métal + rivière):

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_r = -1,96 + 2,01$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = + 0,05 \text{ cal.K}^{-1}.$$

Exercice IV.2

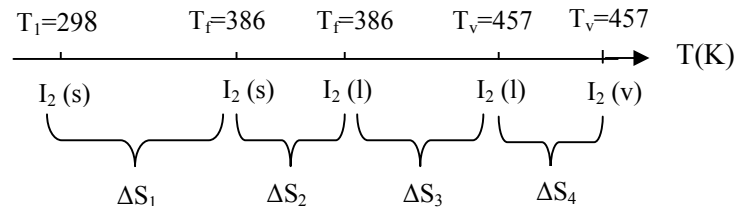
Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide $\text{I}_2(\text{s})$ à 25°C est chauffée jusqu'à sa vaporisation à 184°C sous la pression atmosphérique.

Données : $C_p(\text{I}_2(\text{s})) = 54,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{I}_2(\text{l})) = 81,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Température de fusion de l'iode $T_f = 113,6^\circ\text{C}$

Enthalpie de fusion $\Delta H_{\text{fus}} = 15633 \text{ J.mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation $\Delta H_{\text{vap}} = 25498 \text{ J.mol}^{-1}$

Solution IV.2

$$\Delta S_1 = n c_{p(s)} \ln \frac{T_f}{T_1} = 1 \times 54,6 \cdot \ln \frac{386,6}{298} = 14,21 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{15633}{386,6} = 40,44 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = n c_{p(l)} \ln \frac{T_v}{T_f} = 1 \times 81,5 \times \ln \frac{457}{386,6} = 13,63 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{25498}{457} = 55,79 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S = 14,21 + 40,44 + 13,63 + 55,79 = 124,07 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = 124,07 \text{ J.K}^{-1}$$

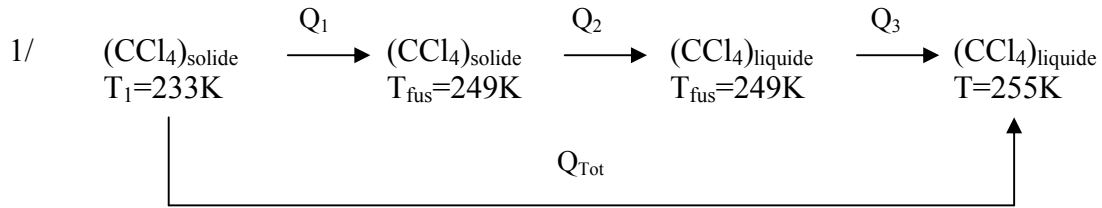
Exercice IV.3

On veut chauffer, à pression constante, 15,4 grammes de tétrachlorure de carbone (CCl_4)_{solide} initialement à 233K, à l'aide d'une source de chaleur (thermostat) à 255K.

1/ Calculer (en joules) la quantité de chaleur, nécessaire pour réaliser cette opération.

2/ Prévoir (sans faire de calculs), le signe de la variation d'entropie (ΔS), au cours de ce processus. Justifier votre réponse

Données: $\Delta H_{\text{fus}} = L_{\text{fus}} = 2677,71 \text{ J.mol}^{-1}$; $T_{\text{fus}} = 249\text{K}$; $C_p(\text{CCl}_4)_{\text{solide}} = 122,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $C_p(\text{CCl}_4)_{\text{liquide}} = 135,18 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CCl}_4) = 154 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution IV.3

$$Q_{\text{tot}}=Q_1+Q_2+Q_3 = nc_{p(\text{sol})} (T_{\text{fus}}-T_1) + n\Delta H_{\text{fus}} + nc_{p(\text{liq})} (T_2-T_{\text{fus}})$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{15,4}{154} = 0,1 \text{ mol}$$

$$Q_{\text{tot}}=0,1 \times 122,31(249-233) + 0,1 \times 2677,71 + 0,1 \times 135,18(255-249)$$

$$Q_{\text{tot}}=544,575 \text{ J.}$$

$2/\Delta S_{\text{solide-liquide}} > 0$ car le désordre moléculaire augmente lors du passage de l'état solide (phase condensé) vers l'état liquide (où les molécules ont plus de liberté).

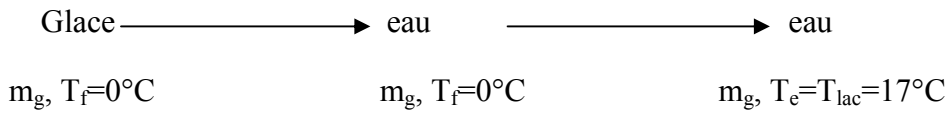
Exercice IV.4

Dans un lac à 17°C, on plonge un glaçon de 5g dont la température est de 0°C.

Déterminer :

1. La variation d'entropie du glaçon ($\Delta S_{\text{glaçon}}$).
2. La variation d'entropie du lac (ΔS_{lac}), sachant qu'il joue le rôle d'un thermostat.
3. La variation d'entropie de l'univers.
4. La transformation est-elle réversible ? Justifier votre réponse.

$$\text{Données : } C_p(\text{eau}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; L_f = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Solution IV.4

1. Calcul de ΔS_{glace}

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{glace}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_{\text{glace}} \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} m_{\text{glace}} C_{\text{eau}} \frac{dT}{T} = m_{\text{glace}} \frac{L_f}{T_f} + m_{\text{glace}} C_{\text{eau}} \ln \frac{T_e}{T_f} \\
 &= 5 \left[\frac{334}{273} + 4,18 \ln \frac{17+273}{273} \right] = 7,374 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

2. Calcul de ΔS_{lac}

$$\Delta S_{\text{lac}} = \frac{Q_{\text{lac}}}{T_{\text{lac}}} - \frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}}$$

$$Q_{\text{lac}} = -Q_{\text{glace}}$$

$$= - [m_{\text{glace}} L_f + m_{\text{glace}} C_{\text{eau}} (T_e - T_f)]$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{lac}} &= \frac{1}{T_{\text{lac}}} Q_{\text{lac}} = - \frac{1}{T_{\text{lac}}} [m_{\text{glace}} L_f + m_{\text{glace}} C_{\text{eau}} (T_e - T_f)] \\
 &= - \frac{1}{290} [5 \times 334 + 5 \times 4,18 (290 - 273)] = - 6,98 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

3. Calcul de $\Delta S_{\text{univers}}$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{univers}} &= \Delta S_{\text{glace}} + \Delta S_{\text{lac}} \\
 &= 7,38 - 6,98 = 0,4 \text{ J.K}^{-1}
 \end{aligned}$$

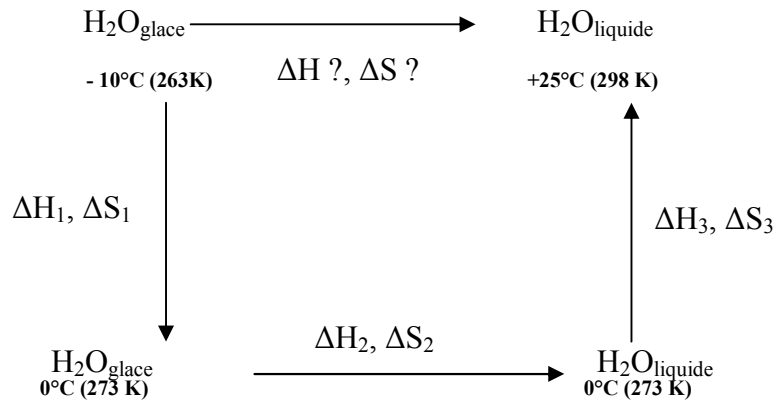
4) $\Delta S_{\text{univers}} > 0 \Rightarrow$ la transformation est irréversible.

EXERCICE IV.5

On transforme une mole de glace, à -10°C , en une mole d'eau, à 25°C , sous la pression atmosphérique.

Calculer les variations d'enthalpie et d'entropie qui accompagnent cette transformation.

Données: Chaleur latente de fusion de la glace $L_f = 1448 \text{ cal.mole}^{-1}$; $C_p(\text{glace}) = 9 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ et $C_p(\text{eau}) = 18 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

Solution IV.5

Calcul de la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{263}^{273} nC_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{glace}}) dT + n\Delta H_{\text{fusion}}^{\circ} + \int_{273}^{298} nC_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}) dT$$

$$\Delta H = 1 \times 9 \times (273 - 263) + 1 \times 1448 + 1 \times 18 \times (298 - 273) = 1988 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 1988 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Calcul de la variation d'entropie :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{263}^{273} nC_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{glace}}) \frac{dT}{T} + \frac{n\Delta H_{\text{f}}^{\circ}}{T_{\text{f}}} + \int_{273}^{298} nC_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}) \frac{dT}{T} \quad (n=1)$$

$$\Delta S = C_{\text{p glace}} \times \ln \frac{273}{263} + \frac{\Delta H_{\text{f}}^{\circ}}{T_{\text{f}}} + C_{\text{p liquide}} \ln \frac{298}{273}$$

$$\Delta S = 9 \times \ln \frac{273}{263} + \frac{1448}{273} + 18 \times \ln \frac{298}{273} = +7,216 \text{ cal.K}^{-1}$$

$$\Delta S = +7,216 \text{ cal.K}^{-1}$$

Exercice IV.6

On mélange 200 g d'eau à 15 °C avec 400 g d'eau à 60 °C. La chaleur massique de l'eau (chaleur spécifique) $C = 4,18 \text{ J.K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ est constante.

1. Calculer la température finale du mélange.
2. Calculer la variation d'entropie totale du mélange.

Solution IV.6:1- Calcul de T_e

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad , \quad Q_1 = m_1 C (T_e - T_1) \quad \text{et} \quad Q_2 = m_2 C (T_e - T_2)$$

$$m_1 C (T_e - T_1) + m_2 C (T_e - T_2) = 0$$

$$T_e = \frac{m_2 T_2 + m_1 T_1}{m_1 + m_2} = \frac{(400 \times 333) + (200 \times 288)}{200 + 400} = 318 \text{ K} \Rightarrow T_e = 45 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_e = 318 \text{ K} = 45^\circ\text{C}$$

2- Calcul de ΔS_{total}

$$dS = \int \frac{\partial Q}{T} \text{ (pour transformation réversible)}$$

Puisque le processus est à pression constante $\Rightarrow \delta Q = mc_p dT$

$$\text{et } \Delta S = \int dS = \int \frac{\partial Q}{T} = \int mc_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

a) lors du refroidissement (400 g d'eau de 60 °C à 45 °C)

$$\Delta S_1 = 400 \cdot 4,18 \cdot \ln \frac{318}{333} \Rightarrow \Delta S_1 = - 77,064 \text{ J.K}^{-1}$$

b) lors du réchauffement (200 g d'eau de 15 °C à 45 °C)

$$\Delta S_2 = 200 \cdot 4,18 \cdot \ln \frac{318}{288} \Rightarrow \Delta S_2 = + 82,839 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad : \quad \Delta S_{\text{Total}} = + 5,776 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice IV.7

1 kg de glace pris à -10 °C est mis en contact avec un milieu extérieur à 25 °C, Calculer la variation d'entropie :

a- de cette masse d'eau

b- de la source

c- de l'univers

Données : C_p (glace) = 2090 J.kg⁻¹. K⁻¹; C_p (liquide) = 4180 J.kg⁻¹. K⁻¹; L_f (chaleur latente de fusion de la glace) = 333 KJ.kg⁻¹.

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{0.5 \cdot 350 + 2 \cdot 290}{0.5 + 2} = 302 \text{ K} = 29^\circ\text{C}$$

2- La variation d'entropie du système (A+B) :

$$\Delta S(A) = m_1 c \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_1}$$

$$\Delta S(A) = 0.5 \cdot 10^3 \times 2.1 \times \ln \frac{302}{350} = -154.88 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S(B) = m_2 c \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_2}$$

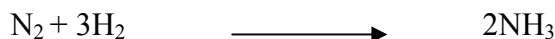
$$\Delta S(B) = 2 \cdot 10^3 \times 2.1 \times \ln \frac{302}{290} = +170.29 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{système}) = \Delta S(A) + \Delta S(B) = 15.41 \text{ J.K}^{-1}$$

$\Delta S(\text{système}) > 0$, d'après ce résultat, on peut conclure que l'échange de chaleur entre les pétroles (A+B) est irréversible.

Exercice IV.9

Soit la réaction suivante :



Calculer la variation d'entropie standard ΔS° de la réaction à la température de 25°C .

Données à 25°C :

composé	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	130,7	191,6	192,5

Solution IV.9

A la température de 25°C , le tableau donne les entropies standards des constituants. Il suffit d'appliquer la loi de Hess à cette réaction :

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(\text{NH}_3) - S^\circ(\text{N}_2) - 3S^\circ(\text{H}_2)$$

$$\Delta S^\circ = 2(192,5) - 191,6 - 3(130,7)$$

$$\Delta S^\circ = -198,7 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice IV.10

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à 25°C , sachant que : $S^\circ_{273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 10,26 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

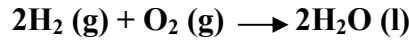
$$\Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273}(\text{H}_2\text{O}, \text{s} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}; C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à 25°C , sachant que :

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2, \text{g}) = 31,21 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

3. Calculer la variation d'entropie standard accompagnant la réaction suivante à 25°C :

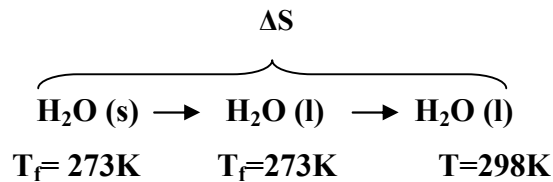


a) En utilisant les entropies molaires standards de formation $\Delta S_{f,298}^{\circ}$

b) En utilisant les entropies molaires standards absolues S_{298}°

Solution IV.10

1. L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298K est $S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$



$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = S_{273}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta S_{273}^{\circ} (\text{fusion}) + \Delta S^{\circ} (\text{d'échauffement})$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = S_{273}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \frac{n \Delta H_{273, \text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} n C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \frac{dT}{T}$$

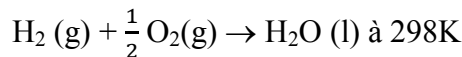
$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 10,28 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left(\frac{11,2}{T} + 7,17 \cdot 10^{-3} \right) dT$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 10,28 + \frac{1440}{273} + 11,2 \int_{273}^{298} \left(\frac{dT}{T} \right) + 7,17 \cdot 10^{-3} \int_{273}^{298} dT$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 10,28 + \frac{1440}{273} + 11,2 \ln \left(\frac{298}{273} \right) + 7,17 \cdot 10^{-3} (298 - 273)$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 16,71 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}.$$

2. L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298K est : $\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$



$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

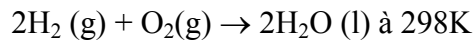
$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S_{298}^{\circ} (\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S_{298}^{\circ} (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 16,71 - 31,21 - \frac{1}{2} (49) = -39 \text{ Cal.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -39 \text{ Cal.K}^{-1}$$

3.

a. Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards de formation :



$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 2\Delta S_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2\Delta S_{f,298}^\circ(\text{H}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^\circ(\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 2\Delta S_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l})$$

$$\text{Car } \Delta S_{f,298}^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 0 \text{ et } \Delta S_{f,298}^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 0$$

O_2 et H_2 sont des corps simples

$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 2 \times (-39) = -78 \text{ Cal.}\cdot\text{K}^{-1}$$

b. Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

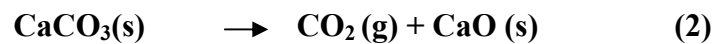
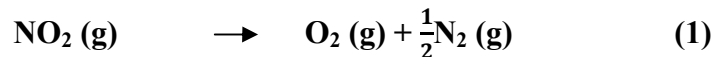
$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = +2S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) - 2S_{298}^\circ(\text{H}_2,\text{g}) - S_{298}^\circ(\text{O}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 2 \cdot 16,71 - 2 \cdot (31,21) - 49 = -78 \text{ cal.}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -78 \text{ Cal.}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercice IV.11

- Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon les schémas réactionnels suivants :



- Comparer ces variations d'entropie et commenter.

$$\text{Données: } \Delta S_{f,298}^\circ(\text{NO}_2,\text{g}) = -14,35 \text{ cal.}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ(\text{CO}_2,\text{g}) = 51,1 \text{ cal.}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ(\text{CaO},\text{s}) = 9,5 \text{ cal.}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s}) = 22,2 \text{ cal.}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Solution IV.11

La variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^\circ$ accompagnant les réactions de dissociation des composés $\text{NO}_2(\text{g})$ à 298K :

$$\Delta S_{r,298}^\circ = \Delta S_{f,298}^\circ(\text{O}_2,\text{g}) + \frac{1}{2}\Delta S_{f,298}^\circ(\text{N}_2,\text{g}) - \Delta S_{f,298}^\circ(\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = -\Delta S_{f,298}^\circ(\text{NO}_2,\text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 14,35 \text{ cal.}\cdot\text{K}^{-1}$$

La variation d'entropie standard $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ accompagnant les réactions de dissociation des composés CaCO_3 (s) à 298K :

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{CaO},s) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2,g) - S_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3,s)$$

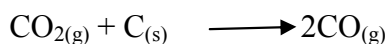
$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ cal. K}^{-1}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \mathbf{38,4 \text{ cal. K}^{-1}}$$

En passant du solide ($\text{CaCO}_3(s)$) vers gaz (NO_2,g), l'augmentation du désordre est plus significatif.

Exercice IV.12

On considère la réaction réalisée à deux températures 298K et 1000K :



- Calculer $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ de la réaction et donner l'expression de $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ en fonction de T
- Calculer $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ de la réaction et donner l'expression de $\Delta S_{r,1000}^{\circ}$ en fonction de T

Données :

	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$ (KJ.mol ⁻¹)	$S_{r,298}^{\circ}$ (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{C}_{(s)}$	0	5,7	$9+7,3 \cdot 10^{-3}T$
$\text{CO}_{(g)}$	-110,53	197,7	$27+2,5 \cdot 10^{-3}T$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	213,6	$30+1,1 \cdot 10^{-2}T$

Solution IV.12

Les données sont à la température de 298K, on applique la loi de Hess à 298K et on utilise les lois de Kirchoff pour les calculs à 1000K

- La loi de Hess donne :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2 \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2(-110,53) - (-393,51)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \mathbf{172,45 \text{ KJ.}}$$

Pour $\Delta H_r^{\circ}(T)$, l'application de la loi de Kirchoff

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T [2C_p^{\circ}(\text{CO}) - C_p^{\circ}(\text{CO}_2) - C_p^{\circ}(\text{C})] dT$$

$$= \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{1000} 2 \cdot (27 + 2,5 \cdot 10^{-3} T) - (30 + 1,1 \cdot 10^{-2} T) - (9 + 7,3 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$= \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{1000} (15 - 13,3 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\begin{aligned}
 &= 172450 + 15(T - 298) - \frac{13,3 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) \\
 &= 168570,6 + 15 \cdot T - 6,65 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \\
 &= 168570,6 + 15 \cdot (1000) - 6,65 \cdot 10^{-3} \cdot (1000)^2
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{r,1000} = 176,92 \text{ KJ}$$

b) La loi de Hess donne :

$$\Delta S_{r,298} = 2 S_{298}^\circ(\text{CO}) - S_{298}^\circ(\text{CO}_2) - S_{298}^\circ(\text{C})$$

$$\Delta S_{r,298} = 2(197,7) - (213,6) - 5,7$$

$$\Delta S_{r,298} = 176,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Pour $\Delta S_r^\circ(T)$, l'application de la loi de Kirchoff

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{r,T}^\circ &= \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \frac{2C_p^\circ(\text{CO}) - C_p^\circ(\text{CO}_2) - C_p^\circ(\text{C})}{T} dT \\
 &= \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \frac{15 - 31,3 \cdot 10^{-3} \cdot T}{T} dT = 176,1 + 15 \cdot \text{Ln} \frac{T}{298} - 13,3 \cdot 10^{-3} (T - 298) \\
 &= 94,61 + 15 \cdot \text{Ln} T - 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot T \\
 &= 94,61 + 15 \cdot \text{Ln} (1000) - 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot (1000)
 \end{aligned}$$

$$\Delta S_{r,1000}^\circ = 184,926 \text{ J.K}^{-1}$$

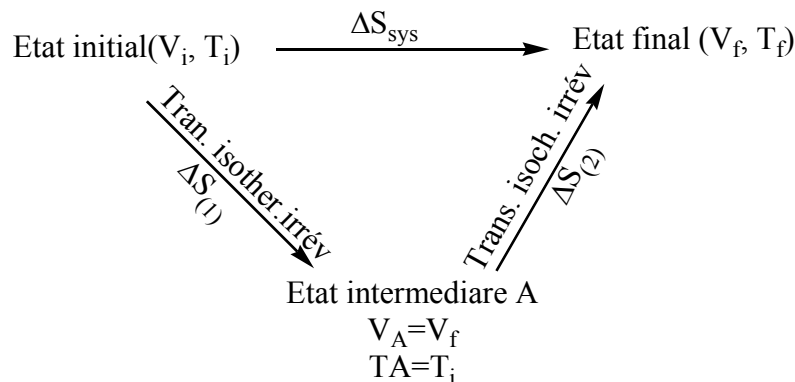
Exercice IV.13

On considère une détente adiabatique d'une mole de gaz parfait à partir d'un état initial de volume initial 2.57 litres et de température initial 313 K, vers un état final de volume final 8.2 litres et de température finale de 200K.

Calculer les variations d'entropie du système ($\Delta S_{\text{système}}$); la variation d'entropie échangée ($\Delta S_{\text{échangée}}$) et la variation d'entropie créée ($\Delta S_{\text{créée}}$) d'une manière IRREVERSIBLE.

Solution IV.13

- Calcul de ΔS_{sys} , ΔS_{ech} et $\Delta S_{\text{créée}}$



On décompose la transformation en deux transformations irréversibles :

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{(1)sys} + \Delta S_{(2)sys}, \text{ avec, } \Delta S_{(1)} = \Delta S_{(1)ech} + \Delta S_{(1)crée} \quad \text{et} \quad \Delta S_{(2)} = \Delta S_{(2)ech} + \Delta S_{(2)crée}$$

Les transformations est irréversibles donc : $\Delta S_{(1)crée} > 0$ et $\Delta S_{(2)crée} > 0$, donc

- Transformation (1) : isotherme irréversible ($T_A = T_i$).

- Calcul de $\Delta S_{(1)sys} = \Delta S_{(1)ech} + \Delta S_{(1)crée}$

La variation de l'entropie du système (ΔS_{1sys}) se calcule toujours d'une manière réversible.

Donc : $\Delta S_{(1)sys} = \int \frac{\partial Q_{1rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_A} nRT \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_A}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 1 \times 2 \ln \frac{8.2}{2.57} = 2,32 \text{ cal/K}$

- Calcul de $\Delta S_{(1)ech}$: $\Delta S_{(1)ech} = \frac{1}{T_{ext}} \int \partial Q_{1irrev}$, avec $T_{ext} = T_A = T_i$

D'où : $\Delta S_{(1)ech} = \frac{1}{T_A} \int \partial Q_{1irrev} = \frac{1}{T_i} \int \partial Q_{1irrev}$.

D'après le 1^{er} principe de la thermodynamique on a : $dU = \partial W + \partial Q = 0$, car ($dT=0$)

D'où : $\partial Q_{(1)irrev} = -\partial W_{(1)irrev}$, avec : $\partial W_{(1)irrev} = -P_f dV = P_A dV \implies \partial Q_{(1)irrev} = P_A dV$

On a : $P_A V_A = nRT_A \implies P_A = nR \frac{T_A}{V_A} \implies \frac{P_A}{T_A} = \frac{nR}{V_A}$

$$\Delta S_{(1)ech} = \frac{1}{T_i} \int \partial Q_{(1)irrev} = \frac{1}{T_i} \int P_A dV = \frac{P_A}{T_i} \int_{V_i}^{V_A} dV = \frac{nR}{V_A} (V_A - V_i) = nR \left(1 - \frac{V_i}{V_A}\right).$$

A.N: $\Delta S_{(1)ech} = 1 \times 2 \left(1 - \frac{2.57}{8.2}\right) = 1.37 \text{ cal/K}$.

$$\Delta S_{(1)sys} = \Delta S_{(1)ech} + \Delta S_{(1)crée} \implies \Delta S_{(1)crée} = \Delta S_{(1)sys} - \Delta S_{(1)ech}$$

A.N: $\Delta S_{(1)crée} = 2,32 - 1,37 = 0,95 \text{ cal/K}$.

- Transformation (2) : isochore irréversible $V_A = V_f$

- Calcul de $\Delta S_{(2)sys} = \Delta S_{(2)ech} + \Delta S_{(2)crée}$

La variation de l'entropie du système ($\Delta S_{(2)sys}$) se calcule toujours d'une manière

réversible. Donc : $\Delta S_{(2)sys} = \int \frac{\partial Q_{2rev}}{T} = -2.24 \text{ cal/mol}$

$$\Delta S_{(2)sys} = \int \frac{\partial Q_{rév}}{T} = \int_{T_A}^{T_f} n c_V \frac{dT}{T} = n c_V \ln \frac{T_f}{T_A} = nR \ln \frac{T_f}{T_i} = 1 \times 2 \times \frac{5}{2} \ln \frac{200}{313} = -2,24 \text{ cal/K}$$

Calcul de $\Delta S_{(2)ech}$: $\Delta S_{(2)ech} = \frac{1}{T_f} \int \partial Q_{(2)irrev}$

Avec : $\partial Q_{(1)irrev} = dU_2 = nc_V dT$ car $\partial W_{(1)irrev} = 0$ ($dV=0$)

$$D'où: \Delta S_{(2)éch} = \frac{1}{T_f} \int \partial Q_{(1)irrev} = \frac{1}{T_f} \int_{T_A}^{T_f} nc_V dT = nc_V \frac{(T_f - T_A)}{T_f}$$

$$A.N : \Delta S_{(2)éch} = \frac{5}{2} \times 2 \frac{(200-313)}{200} = -2.825 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{(2)sys} = \Delta S_{(2)éch} + \Delta S_{(2)créé} \implies \Delta S_{(2)créé} = \Delta S_{(2)sys} - \Delta S_{(2)éch} = -2,24 + 2,825$$

$$\Delta S_{(2)créé} = \mathbf{0.59 \text{ cal/K.}}$$

On aura alors :

- $\Delta S_{sys} = \Delta S_{(1)sys} + \Delta S_{(2)sys} = 0.08 \text{ cal/mol.}$
- $\Delta S_{éch} = \Delta S_{(1)éch} + \Delta S_{(2)éch} = -1.45 \text{ cal/K.}$
- $\Delta S_{créé} = \Delta S_{(1)créé} + \Delta S_{(2)créé} = 1.54 \text{ cal/K.}$

Exercice IV.14

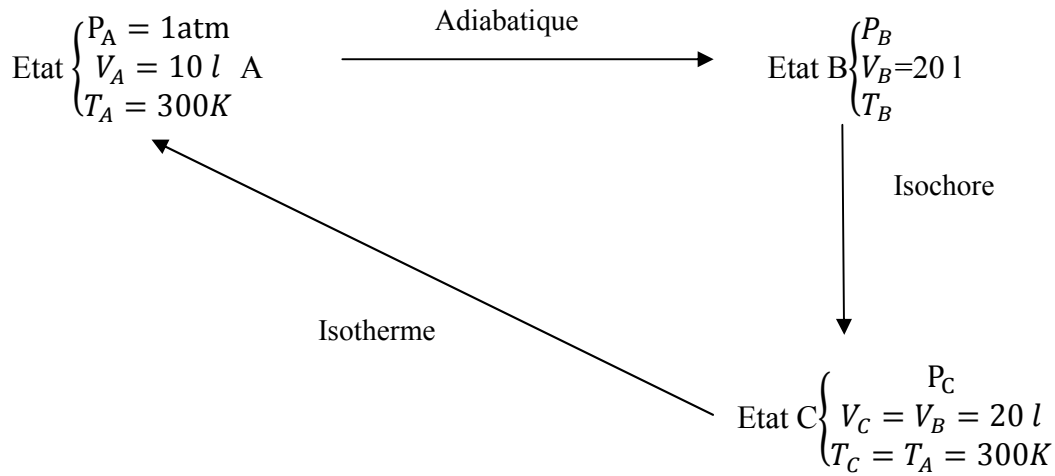
Une quantité de gaz parfait ($\gamma = \frac{C_P - 5}{C_V - 3}$), initialement dans l'état A ($P_A = 1 \text{ atm}$, $T_A = 300 \text{ K}$,

$V_A = 10 \text{ L}$), subit les transformations réversibles suivantes:

- Une transformation adiabatique AB jusqu'à l'état B de volume $V_B = 20 \text{ l}$.
- Une transformation isochore BC jusqu'à la température T_C .
- Une transformation isotherme CA, au contact d'une source thermique à la température T_A .

- 1) Déterminer les coordonnées thermodynamiques (P , V , T) des états A, B et C.
- 2) Tracer le cycle sur un diagramme de Clapeyron (P, V).
- 3) Calculer les chaleurs et les travaux échangés pendant chaque transformation ainsi que la variation de l'énergie interne et de l'enthalpie pendant chaque transformation
- 4) Vérifier le principe d'équivalence.
- 5) calculer les variations d'entropie du gaz pendant chaque transformation
- 6) Pendant un cycle, quelle est la variation d'entropie du gaz ? de l'univers ? et de la source thermique T_A ?
- 7) Dans le sens ABCA, le cycle est-il moteur ou réfrigérateur ? calculer son rendement (ou efficacité)

Données : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ l.atm.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution IV.14

Calculons P_B, T_B et P_C :

Calcul de n :

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{1 \cdot 10}{0,082 \cdot 300} = 0,406 \text{ mol}$$

$$n = 0,406 \text{ mol}$$

$$P_B V_B = nRT_B$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR}$$

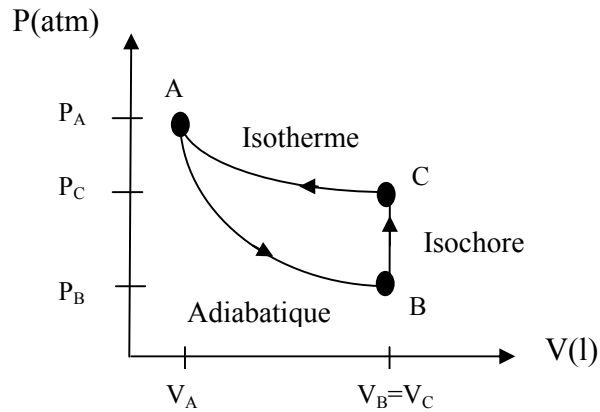
$$T_B = \frac{0,361 \times 20}{0,406 \times 0,082} = 189,83 \text{ K}$$

$$T_B = 189,83 \text{ K}$$

$$P_A V_A = P_C V_C = P_C V_B \quad P_C = \frac{P_A V_A}{V_B} = \frac{1 \times 10}{20} = 0,5 \text{ atm}$$

$$P_C = 0,5 \text{ atm}$$

2) Diagramme de Clapeyron:



3) Les chaleurs et les travaux échangés pendant chaque transformation.

- Transformation AB (adiabatique)

$$Q_{AB} = 0 \implies W_{AB} = \Delta U_{AB} = nC_v(T_B - T_A) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_A)$$

$$W_{AB} = \Delta U_{AB} = \frac{0,406 \times 8,31}{1,66 - 1} (189,86 - 300) = -563,025 \text{ J}$$

$$\Delta H_{AB} = nC_p(T_B - T_A) = n \frac{R\gamma}{\gamma - 1}(T_B - T_A) = \frac{0,406 \times 8,31 \times 1,66}{1,66 - 1} (189,86 - 300) = -934,62 \text{ J}$$

- Transformation BC (isochore)

$$W_{BC} = 0 \implies Q_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_v(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - T_B) = -\Delta U_{AB}$$

$$Q_{BC} = -\Delta U_{AB} = -(-563,025) = 563,025 \text{ J}$$

$$\Delta H_{BC} = nC_p(T_C - T_B) = n \frac{R\gamma}{\gamma - 1}(T_C - T_B) = n \frac{R\gamma}{\gamma - 1}(T_A - T_B) = -\Delta H_{AB}$$

$$\Delta H_{BC} = -\Delta H_{AB} = -(-934,62) = 934,62 \text{ J}$$

- Transformation CA (isotherme)

$$\Delta U_{CA} = 0 \implies W_{CA} = -Q_{CA}$$

$$W_{CA} = -nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = -0,406 \cdot 8,31 \cdot 300 \ln \frac{10}{20} = +701,57 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = -W_{CA} = -(+701,57) = -701,57 \text{ J}$$

$$\Delta H_{CA} = 0$$

$$4) \quad W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -563,025 + 0 + 701,57 = 138,54 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = 0 + 563,025 - 701,57 = -138,54 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} \Leftrightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

Donc le premier principe est vérifié.

5) Les variations d'entropie du gaz pendant chaque transformation :

$$\Delta S_{AB} = 0 \text{ car } Q_{AB} = 0$$

$$\Delta S_{BC} = n c_v \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_A}{T_B}$$

$$\Delta S_{BC} = \frac{0,406 \times 8,31}{1,66-1} \ln \frac{300}{189,86} = 2,33 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{CA} = nR \ln \frac{V_A}{V_C} = nR \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$\Delta S_{CA} = 0,406 \times 8,31 \times \ln \frac{10}{20} = -2,33 \text{ J.K}^{-1}$$

6) Pendant un cycle, la variation d'entropie du gaz, de l'univers et de la source thermique TA?

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0 \text{ car l'entropie } S \text{ est une fonction d'état}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 0 \text{ car c'est un cycle réversible}$$

$$\Delta S_{\text{source}} = \Delta S_{\text{univers}} - \Delta S_{\text{système}} = - \Delta S_{\text{système}}$$

$$\Delta S_{\text{source,TA}} = \frac{Q_{\text{source,TA}}}{T_A} = - \frac{Q_{\text{sgaz,CA}}}{T_A} = - \frac{Q_{CA}}{T_A} = -\Delta S_{CA} = 2,33 \text{ J.K}^{-1}$$

7) Dans le sens ABCA, le cycle est **récepteur** car $W_{\text{cycle}} > 0$

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 138,5 \text{ J}$$

$$\text{L'efficacité frigorifique } e_f = \frac{T_f}{T_C - T_f} = \frac{T_B}{T_A - T_B} = \frac{189,86}{300 - 189,86} = 1,72$$

$$e_f = 1,72$$

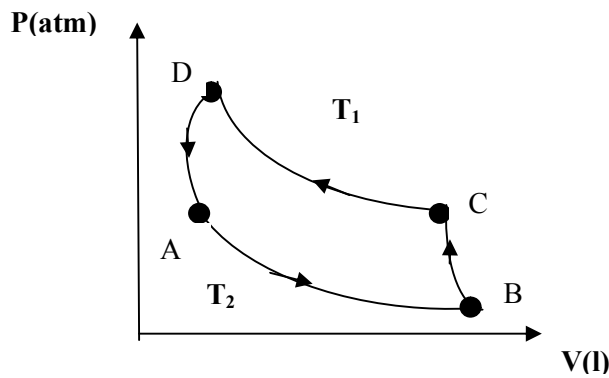
Exercice IV.15

Une mole d'air considérée comme un gaz parfait est enfermée dans un cylindre fermé par un piston à la température $T_2 = 280 \text{ K}$ et sous une pression $P_A = 5 \text{ atm}$. Ce système subit les transformations réversibles suivantes :

- a- Détente isotherme AB à T_2 qui ramène la pression à $P_B=3atm$ avec un échange de chaleur Q_2
 - b- Compression adiabatique BC jusqu'à $T_1=300K$
 - c- Compression isotherme CD à T_1 avec un échange de chaleur Q_1
 - d- Détente adiabatique qui permet au système de retrouver son état initial.
- 1- Tracer le cycle de transformations dans un diagramme (P,V) en indiquant le sens de parcours des différentes étapes ;
 - 2- Calculer les valeurs de pression P_C et P_D . On donne $C_p=29,32J.K^{-1}.mole^{-1}$ et $R= 8,31 J.K^{-1}.mole^{-1}$
 - 3- Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés au cours de chaque transformation ;
 - 4- Le système produit-il ou consomme-t-il du travail ? dselon le cas, après avoir tracé le schéma du fonctionnement du système, calculer le rendement du moteur ou l'efficacité si le système correspond à une machine frigorifique.

Solution IV.15

- 1) Tracer le cycle



- 2) Calcul des pressions

La transformation BC est adiabatique $P_B^{1-\gamma}T_2^\gamma = P_C^{1-\gamma}T_1^\gamma$ $P_C=P_B\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$

Ce calcul nécessite la connaissance de γ

Calcul de C_v et C_p

$C_p-C_v=R$ (1)

Et $\frac{C_p}{C_v}=\gamma$(2)

$$C_v = C_p - R = 29,32 - 8,31 = 21,01 \text{ J/mol.K}, \quad C_v = \mathbf{21,01 \text{ J/mol.K}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29,32}{21} = \mathbf{1,4}$$

$$\text{Donc } P_C = 3 \times \left(\frac{280}{300} \right)^{\frac{1,4}{1-1,4}}$$

$$P_C = 3,82 \text{ atm}$$

$$\text{On peut également écrire : } P_D = P_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = 5 \times \left(\frac{280}{300} \right)^{\frac{1,4}{1-1,4}} = 6,365 \text{ atm}$$

3) Calcul du travail et de la chaleur :

Transformation AB

$$W_{AB} = -nRT_2 \ln \frac{P_A}{P_B} = -1 \times 8,31 \times 280 \times \ln \frac{5}{3} = -1180,58 \text{ J}$$

$$W_{AB} = \mathbf{-1180,58 \text{ J}}$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0 \text{ car } T = \text{cste} \quad Q_{AB} = -W_{AB}$$

$$Q_2 = Q_{AB} = \mathbf{+1180,58 \text{ J}}$$

Transformation BC

$$Q_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = \mathbf{0}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = nC_v(T_1 - T_2) = 1 \times 21,01 \times (300 - 280) = 420,2 \text{ J}$$

$$W_{BC} = \mathbf{420,2 \text{ J}}$$

Transformation CD

$$W_{CD} = -nRT_1 \ln \frac{P_C}{P_D} = -1 \times 8,31 \times 300 \times \ln \frac{3,82}{6,365} = +1272,83 \text{ J}$$

$$W_{CD} = \mathbf{+1272,83 \text{ J}}$$

$$\Delta U_{CD} = Q_{CD} + W_{CD} = nC_v \Delta T = 0 \text{ car } T = \text{cste} \quad Q_{CD} = -W_{CD}$$

$$Q_1 = Q_{CD} = \mathbf{-1272,83 \text{ J}}$$

Transformation DA

$$Q_{DA} = 0$$

$$Q_{DA} = \mathbf{0}$$

$$\Delta U_{DA} = Q_{DA} + W_{DA} = nC_v(T_2 - T_1) = 1 \times 21,01 \times (280 - 300) = -420,2 \text{ J}$$

$$W_{DA} = \mathbf{-420,2 \text{ J}}$$

4) Type de machine :

Le cycle est une cycle récepteur car il est parcouru dans le sens contraire des aiguilles d'une montre. On doit avoir $W > 0$

$$W_T = \sum_i W_i = -1188,59 + 420,2 + 1272,83 - 420,2 = 84,24 \text{ J}$$

$$\text{Machine frigorifique : } e = \frac{Q_{AB}}{W_T} = \frac{1188,59}{84,24} = 14,11$$

$$e = \mathbf{14,11}$$

On peut aussi écrire

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{280}{300 - 280} = 14$$

Le schéma du fonctionnement du système :

Exercice IV.16

Une mole d'air est enfermée dans un cylindre fermé par un piston à la température $T_1=273\text{K}$ et sous une pression $P_A=5\text{atm}$. L'air considérée comme un gaz parfait subit les transformations réversibles suivantes :

- a- Détente isotherme AB à la température T_1 et jusqu'à la pression P_B avec absorption de chaleur de $Q_{AB}=1\text{KJ}$
- b- Compression adiabatique BC jusqu'à $T_2=298\text{K}$
- c- Compression isotherme CD à la température T_2
- d- Détente adiabatique permettant de ramener le système à la température T_1 et à la pression P_A .

1-Montrer que le cycle ainsi décrit, ci-dessus, doit consommer du travail. Justifier votre réponse en traçant le diagramme (P,V)

2-Montrer que ce cycle est réversible. Utiliser l'égalité de Clausius

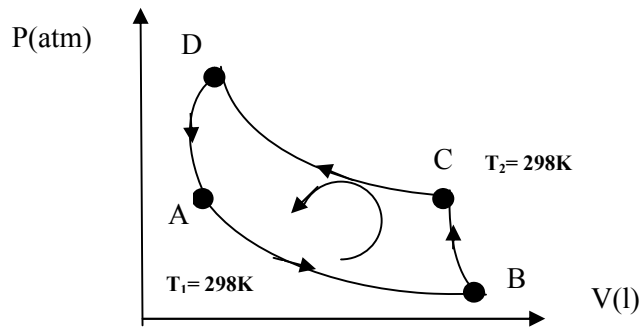
3-Calculer l'efficacité de cette machine lorsqu'elle fonctionne comme :

- Réfrigérateur
- Pompe à chaleur

Donnée : $R= 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Solution IV.16:

1-



Le sens du cycle est le sens inverse de l'aiguille d'une montre \Rightarrow le cycle consomme du travail ($W > 0$).

2- L'égalité de Clausius $\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0$ valable pour le cycle réversible

$Q_{AB} = 1 \text{ kJ}$ donc on doit calculer Q_{CD} :

Transformation isotherme CD

$$Q_{CD} = -W_{CD} = -(-nRT_2 \ln \frac{P_C}{P_D}) =$$

Transformation adiabatique réversible BC : $Q_{BC} = 0$, $T_1^\gamma P_B^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_C^{1-\gamma}$ (1)

Transformation adiabatique réversible DA : $Q_{DA} = 0$, $T_2^\gamma P_D^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_A^{1-\gamma}$ (2)

$$\frac{2}{1} \Rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_D}{P_C} \text{ alors } Q_{CD} = +nRT_2 \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Calculons P_B :

$$P_B = P_A \times e^{\frac{-Q_{AB}}{nRT_1}} = 5e^{-\frac{10^3}{8,31 \times 273}} = 3,22 \text{ atm}$$

$P_B = 3,22 \text{ atm}$

$$Q_{CD} = 1 \times 8,31 \times 298 \times \ln \frac{3,22}{5} = -1089,75 \text{ J}$$

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = \frac{10^3}{273} + \frac{-1089,75}{298} \approx 0 \Rightarrow \text{Le cycle est réversible.}$$

3) Calculons l'efficacité :

Réfrigérateur : $e = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273}{298 - 273} = 10,92$

Pompe à chaleur : $e = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{298}{298 - 273} = 11,92$

Exercice IV.17

Une mole de gaz parfait initialement à la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$ et à la température $T_1 = 330 \text{ K}$ décrit de façon réversible les transformations suivantes :

- Compression adiabatique du volume V_1 au volume V_2

- Le gaz est porté à volume constant à la température T_3 . ($P_3 = \frac{3}{2}P_2$)
 - Une détente adiabatique jusqu'au volume V_1
 - Le gaz est ramené à la température initiale T_1 à volume constant.
- 1) Calculer les températures pour chaque état du cycle
 - 2) Tracer le cycle dans un diagramme (P,V)
 - 3) Calculer la quantité de chaleur pour chaque transformation
 - 4) Quel est le travail mis en jeu au cours du cycle ?
 - 5) Calculer la variation d'entropie ΔS pour chaque transformation
 - 6) Donner l'expression et calculer le rendement de ce cycle moteur.

Données : $\frac{V_1}{V_2} = 8$; $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} . \text{K}^{-1}$; $C_v = 20,8 \text{ J.mole}^{-1} . \text{K}^{-1}$; $\gamma = 1,4$

Solution IV.17

1- Calculons les températures pour chaque état :

Transformation 1-2 (adiabatique) :

$$T_1^\gamma V_1^{\gamma-1} = T_2^\gamma V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 330 \times (8)^{1,4-1} = 330 \times (8)^{0,4} = 758,14 \text{K}$$

$T_2 = 758,14 \text{K}$

Transformation 2-3 (isochore):

$$P_3 = \frac{3}{2}P_2 \text{ et } V_3 = V_2$$

$$P_3 V_3 = nRT_3 \Rightarrow P_3 V_2 = nRT_3 \Rightarrow T_3 = \frac{P_3 V_2}{nR} = \frac{3 P_2 V_2}{2 nR} = \frac{3}{2} T_2 = 1137,21 \text{K}$$

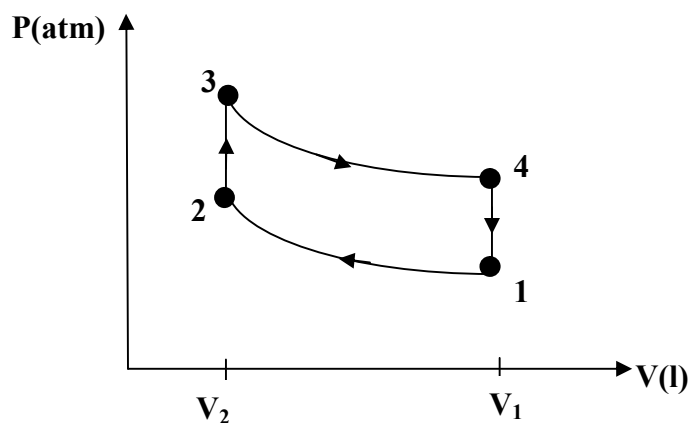
$T_3 = 1137,21 \text{K}$

Transformation 3-4 (adiabatique) :

$$T_3^\gamma V_3^{\gamma-1} = T_4^\gamma V_4^{\gamma-1} \Rightarrow T_3^\gamma V_2^{\gamma-1} = T_4^\gamma V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1137,21 \times \left(\frac{1}{8} \right)^{1,4-1} = 495 \text{K}$$

$T_4 = 495 \text{K}$

2- Diagramme (P,V)



3- Calculons les quantités de chaleur :

1-2 adiabatique : $Q_{1-2}=0J$

2-3 isochore : $Q_{2-3}=nc_v\Delta T=nc_v(T_3-T_2)$

$$Q_{2-3}=1\times 20,8(1137,21-758,14) = 7884,65 J \qquad \qquad \qquad \mathbf{Q_{2-3}=7884,65 J}$$

3-4 adiabatique : $Q_{3-4}=0J$

4-1 isochore : $Q_{4-1}=nc_v\Delta T=nc_v(T_1-T_4)$

$$Q_{4-1}=1\times 20,8(330-495) = -3432 J \qquad \qquad \qquad \mathbf{Q_{4-1}=-3432 J}$$

4- Le travail du cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}}=W_{\text{cycle}}+Q_{\text{Tot}} \qquad \Delta U_{\text{cycle}}= 0$$

$$Q_{\text{Tot}} = Q_{1-2}+ Q_{2-3}+ Q_{3-4}+ Q_{4-1}$$

$$\mathbf{Q_{Tot} = 7884,65-3432= 4452,65J}$$

$$\mathbf{W_{\text{cycle}}= - Q_{\text{Tot}}= - 4452,65 J}$$

5- L'entropie

$$\Delta S_{1-2} = 0 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{2-3} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\partial Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} nc_v \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_3}{T_2} = 1\times 20,8 \times \ln \frac{1137,21}{758,14}$$

$$\Delta S_{2-3} = 8,43 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{3-4} = 0 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{4-1} = \int_{T_4}^{T_1} \frac{\partial Q}{T} = \int_{T_4}^{T_1} nc_v \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_1}{T_4} = 1\times 20,8 \times \ln \frac{330}{495}$$

$$\Delta S_{4-1} = - 8,43 \text{ J.K}^{-1}$$

6- Le rendement

$$\rho = - \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{-(-Q)_{\text{Tot}}}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{Q_{2-3}+Q_{4-1}}{Q_{2-3}} = 1 + \frac{Q_{4-1}}{Q_{2-3}}$$

$$\rho = 1 - \frac{3432}{7884,65} = 1-0,435=0,5647$$

$$\mathbf{\rho = 56,47 \%}$$

Exercice IV.18

Soit une mole d'un gaz parfait à la pression P_1 et à la température $T_1=300K$, qui subit un cycle réversible moteur de Carnot :

Etat 1 → Etat2 : compression isotherme jusqu'à $P_2=3P_1$

Etat 2 → Etat3 : compression adiabatique jusqu'à $P_3=3P_2$

Etat 3 → Etat4 : détente isotherme jusqu'à $P_4=P_2$

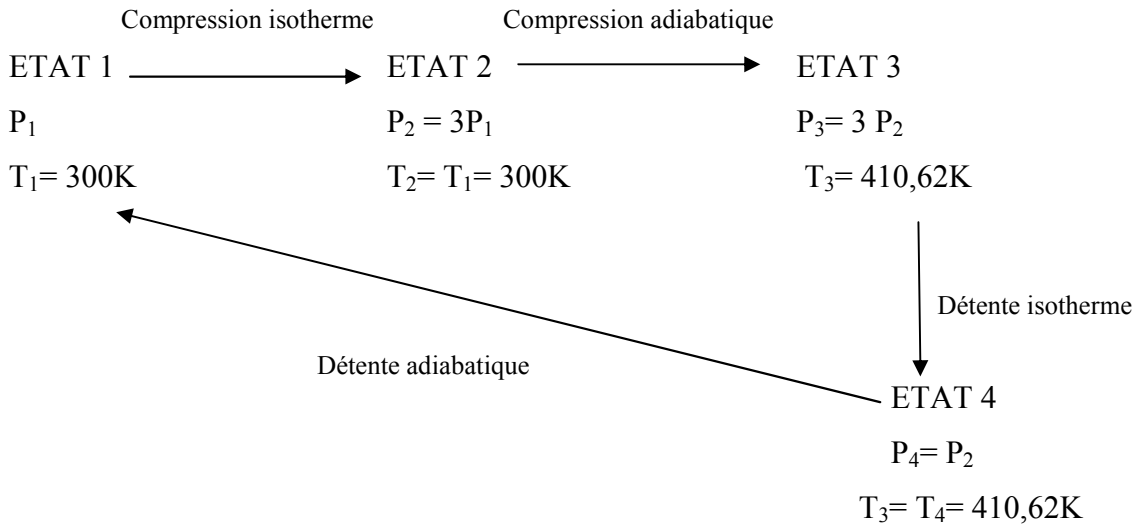
Etat 4 → Etat1 : détente adiabatique

1- Représenter les différentes transformations sur un diagramme de Clapeyron

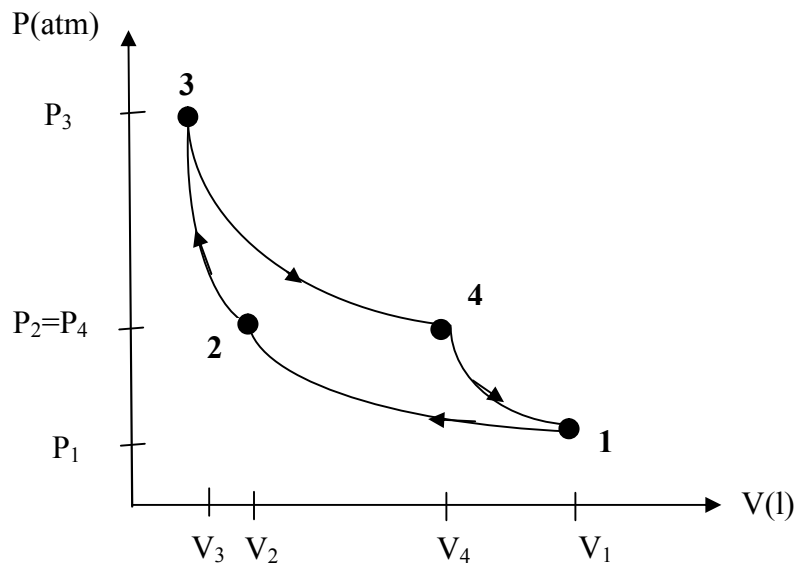
- 2- Calculer la température T_3
- 3- Calculer le rendement du cycle
- 4- Calculer la variation de température pour chaque transformation.

Données : $R=8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\gamma=1,4$

Solution IV.18



1) Diagramme de Clapeyron :



2) Calculons la température T_3 :

$$P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_3^{1-\gamma} T_3^\gamma \quad T_3 = T_2 \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 \left(\frac{P_2}{3P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_3 = 300 \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 410,62 \text{ K}$$

T₃ = 410,62 K

3) Calcul du rendement :

$$\rho = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{300}{410,4} = 0,269 \approx 27\%$$

$$\rho = 27\%$$

4) Calcul de l'entropie

1-2 Transformation isotherme réversible :

$$\Delta S_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dU=0 \implies \partial Q = -\delta W$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{P}{T} dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1}{3P_1} = \frac{1}{3}$$

$$\Delta S_{1-2} = nR \ln \frac{1}{3} = 1 \times 8,31 \times \ln \frac{1}{3} = -9,129 \text{ J}$$

ΔS₁₋₂ = -9,129 J

2-3 Transformation adiabatique réversible

ΔS₂₋₃ = 0 J.K⁻¹

3-4 Transformation isotherme réversible :

$$\Delta S_{3-4} = \int_{T_3}^{T_4} \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dU=0 \implies \delta Q = -\delta W$$

$$\Delta S_{3-4} = nR \ln \frac{V_4}{V_3} = nR \ln \frac{P_3}{P_4}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{P_3}{P_4} = \frac{3P_2}{P_2} = 3$$

$$\Delta S_{3-4} = nR \ln 3 = 1 \times 8,31 \times \ln 3 = 9,129 \text{ J}$$

ΔS₃₋₄ = 9,129 J

4-1 Transformation adiabatique réversible

ΔS₄₋₁ = 0 J.K⁻¹

Exercice IV.19

Une machine de Carnot dont la source froide est à 7°C a un rendement de 15%.

- 1- Retrouver la relation donnant le rendement en fonction des températures ;
- 2- Quelle doit être l'augmentation de la température de la source chaude pour obtenir un rendement de 25%.

Solution IV.19

- 1- La relation donnant le rendement en fonction des températures :

$$\rho = -\frac{W}{Q_1} \quad Q_1 = Q_c > 0 \text{ et } Q_2 = Q_f < 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{et on a : } W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$\rho = -\frac{-(Q_1 + Q_2)}{Q_2} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Longrightarrow \quad \rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- 2- Augmentation de la température :

$$T_2 = T_f \text{ et } T_1 = T_c$$

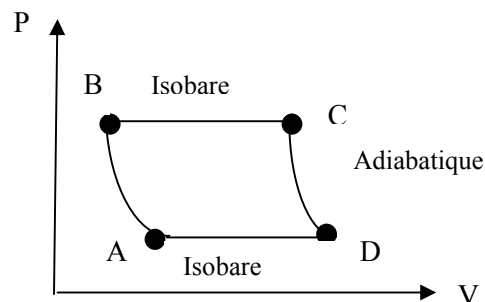
$$\text{Pour un rendement de 15\% : } T_c = \frac{280}{1-0,15} \text{ d'où } T_c = 329,41\text{K}$$

$$\text{Pour un rendement de 25\% : } T'_c = \frac{280}{1-0,25} \text{ d'où } T'_c = 373,33\text{K}$$

$$\Delta T_c = T'_c - T_c = 43,92 \text{ K}$$

Exercice IV.20

Le moteur d'un tracteur fonctionne selon le cycle de joule, n moles de l'air supposé gaz parfait, parcourt le cycle idéal ABCDA représenté sur la figure.



AB : compression adiabatique

BC : chauffage isobare

CD : détente adiabatique

DA : refroidissement isobare

Déterminer le rendement du cycle en fonction du rapport des pressions $a = \frac{P_B}{P_A}$ et calculer sa valeur.

Données : $a=2,3$ et $\gamma = 1,4$

Solution IV.20

Le rendement du cycle

$$\rho = \left| \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} \right| = \frac{-W}{Q_{BC}} = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

les transformations BC et DA étant isobares :

$$Q_{BC} = n c_p (T_C - T_B)$$

$$Q_{DA} = n c_p (T_A - T_D)$$

$$D'où \rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Au cours des transformations adiabatiques AB et CD, la relation de Laplace permet d'écrire :

$$T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} \Rightarrow T_A P_A^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_A = T_B \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \text{ et } T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\text{et } T_C^\gamma P_C^{1-\gamma} = T_D^\gamma P_D^{1-\gamma} \Rightarrow T_C P_C^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_D P_D^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_D = T_C \left(\frac{P_C}{P_D} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \text{ et } T_C = T_D \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

or $P_C = P_B$ et $P_D = P_A$

$$\rho = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_C \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_B \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\frac{T_D}{\left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} - \frac{T_A}{\left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}} = 1 - \frac{T_C \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_B \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\frac{T_C \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} - \frac{T_B \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}}$$

$$\rho = 1 - \left(\frac{T_C - T_B}{T_C - T_B} \times \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) = 1 - \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$d'où \rho = 1 - (a)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 1 - (2,3)^{-0,285} = 0,2117 = 21,17\%$$

$$\rho = 21,17\%$$

Exercice IV.21

AB et CD sont des isothermes réversibles, BD et DA sont des adiabatiques réversibles.
 La température au point A est $T_A = 300^\circ\text{K}$ et son volume est $V_A = 0.86 \text{ m}^3$. Les pressions aux points A, B et C sont respectivement $P_A = 1\text{atm}$; $P_B = 3\text{atm}$; $P_C = 9\text{atm}$.

On donne $C_p = 1000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma = \frac{7}{5}$ et $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1. Remplir le tableau suivant :

Points	Pression (atm)	Volume (l)	Température
A	1	860	300
B	3		300
C	9		
D			

2. Représenter le cycle dans les diagrammes (P,V) et (T,S)

3. Calculer le rendement thermodynamique du cycle de deux manières différentes :

- a) En faisant le bilan thermique du cycle.
- b) A partir des températures externes du cycle.

4. Calculer les variations d'entropie de l'air, au cours des quatre transformations du cycle.

Solution IV.21

1)

Points	Pression (atm)	Volume (l)	Température
A	1	860	300
B	3	286,66	300
C	9	130,78	410,56
D	3	392,51	410,56

Transformation isotherme AB : $T_A = T_B = 300\text{K}$

$$P_A V_A = P_B V_B \quad V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} = \frac{1 \times 860}{3} = 286,66 \text{ l}$$

Transformation adiabatique BC :

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

$$V_C = 286,66 \left(\frac{3}{9} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 130,78 \text{ l}$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_B \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_C = 300 \left(\frac{286,66}{130,82}\right)^{1,4-1} = 410,56K$$

Transformation isotherme CD : $T_C = T_D \rightarrow T_D = 410,56K$

Transformation adiabatique DA :

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \quad V_D = V_A \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$V_D = 860 \left(\frac{300}{410,56}\right)^{\frac{1}{1,4-1}} = 392,51 \text{ l}$$

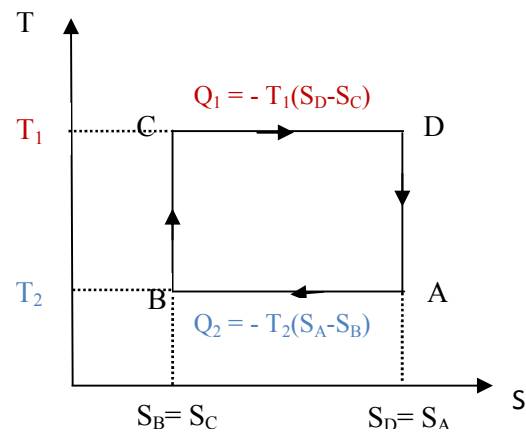
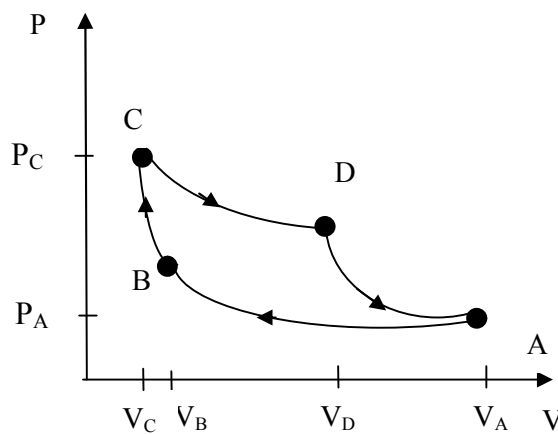
Calculons P_D :

La transformation CD est isotherme, donc : $P_C V_C = P_D V_D$

$$P_D = \frac{P_C V_C}{V_D} = \frac{9 \times 130,82}{390} = 3,01 \text{ atm}$$

2) Représentation du cycle :

Le diagramme (T,S) : les deux transformations CD et AB sont des transformations isothermes



3) Calcul du rendement (\square)

a) A partir du bilan thermique du cycle :

$$\square = \left| \frac{W}{Q_1} \right| = -\frac{W}{Q_1}$$

Appliquant le premier principe pour un cycle

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\square = \frac{Q_1+Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Avec $Q_1=Q_{CD}$ et $Q_2=Q_{AB}$, $T_2=T_{AB}=300K$, $T_1=T_{CD} = 410,56K$

Pour l'isotherme AB : $dU=\delta W+\delta Q=nc_vdT=0$

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

$$Q_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Pour l'isotherme CD:

$$Q_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\text{Donc: } \square = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}}{nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}} = 1 + \frac{300 \ln \frac{28,66}{8,60}}{410,56 \ln \frac{39,0}{130,82}} \approx 0,27$$

b) A partir des températures extrêmes du cycle « théorème de Carnot »

$$\square = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{410,56} \approx 0,27$$

4) Variation de l'entropie de l'air : $\Delta S = 0$

Pour les adiabatiques BC et DA, la chaleur échangée est nulle.

$$\Delta S_{BC} = 0 \text{ et } \Delta S_{DA} = 0$$

Pour l'isotherme AB :

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_{AB}}{T_2} \text{ avec } Q_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Calcul de n :

$$P_A V_A = nRT_A \quad n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{1 \times 860}{0,082 \times 300} = 34,959 \text{ mole}$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_{AB}}{T_2} = \frac{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_2} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 34,959 \times 8,31 \times \ln \frac{286,66}{860} = -319,16 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{AB} = -319,16 \text{ J.K}^{-1}$$

Pour l'isotherme CD :

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_1} \text{ avec } Q_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_1} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1} = nR \ln \frac{V_D}{V_C} = 34,959 \times 8,31 \times \ln \frac{392,51}{130,78} = -319,28 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{CD} = -319,28 \text{ J.K}^{-1}$$

***CHAPITRE V: ENTHALPIE LIBRE ET
EQUILIBRES CHIMIQUES***

RAPPELS DE COURS**V.1. Enthalpie libre****V.1.1. Définition :**

L'enthalpie libre (G) est une fonction qui permet de prévoir si une réaction chimique est possible à pression et à température constantes et dans quel sens elle évolue.

Par définition le terme: $\Delta H - T\Delta S$ est appelé « **enthalpie libre** » ou « **fonction de GIBBS** » noté ΔG .

$$G = H - TS$$

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

Si $\Delta G < 0 \implies$ la transformation est spontanée (la réaction a lieu dans le sens direct (sens1))

Si $\Delta G > 0 \implies$ la transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (la réaction a lieu dans le sens inverse (sens2))

Si $\Delta G = 0 \implies$ le système est à l'état d'équilibre (la réaction a lieu dans les deux sens)

La fonction **G** exprime donc le critère de spontanéité des processus d'évolution des systèmes.

V.1.2. L'enthalpie libre d'une réaction chimique :

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

Si la réaction se fait dans les conditions standards, ΔG_R de la réaction est donnée par la relation suivante:

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

ΔG_{298}^0 peut être aussi calculée selon l'expression suivante :

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0(\text{Produits}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{Réactifs})$$

L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle : $\Delta G_{298}^0 = 0$.

Si la réaction se fait à une température 'T' différente à la température des données (298K), on calcul ΔG_T par la relation suivante :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

ΔH_T et ΔS_T sont calculées en appliquant la loi de Kirchhoff.

V.2. Les équilibres chimiques

V.2.1. Introduction

Classiquement, on qualifie d'équilibre chimique, une réaction non totale, dans certaines conditions de température et de pression, qui donne à sa fin un mélange de produits et de réactifs. L'étude des équilibres permet d'agir sur les facteurs pouvant déplacer cet équilibre dans le sens souhaité.

V.2.2. Constante d'équilibre

La constante d'équilibre d'une réaction chimique se déduit de sa variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ donc : } K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \text{ avec } K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

La constante K dépend de la température et des coefficients stœchiométriques, elle n'a ni dimension, ni unité.

Influence de la température sur la constante d'équilibre :

L'effet de la température est gouvernée par la loi de Van't Hoff

$$\text{A pression constante : } \frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

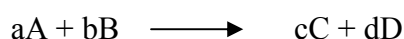
V.2.3. Les facteurs d'équilibres

Les facteurs qui peuvent influencer un équilibre chimique sont : la température, la pression ou la composition.

- Une augmentation de la température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.
- Une diminution de la température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.
- Une augmentation de la pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui provoque une diminution du volume du système, c'est-à-dire diminution du nombre de moles gazeux.

V.2.4. Avancement d'une réaction chimique (ξ):

Soit la réaction chimique (1)



L'avancement de la réaction (1) est noté par la lettre ξ exprimé en mole

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

$n_{i(0)}$: Le nombre de moles initial de la substance i

n_i : Le nombre de moles de la substance i à l'instant t

ν_i : le nombre stochiométrique

$$\text{Ainsi : } \xi = \frac{-\Delta n_A}{a} = \frac{-\Delta n_B}{b} = \frac{+\Delta n_C}{c} = \frac{+\Delta n_C}{c}$$

V.2.5. Coefficient de dissociation (α)

C'est le rapport entre la quantité dissociée de ce réactif et sa quantité initiale.

$$\alpha = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)}$$

le coefficient α est une grandeur sans dimension avec : $0 \leq \alpha \leq 1$

Exercice V.1

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



Données :

$$S_{298}^\circ (\text{NO}, \text{g}) = 50,34 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ (\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 49 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NO}, \text{g}) = 21,6 \text{ Kcal.mol}^{-1}.$$

Solution V.1

L'enthalpie libre standard $\Delta G_{r,298}^\circ$ de la réaction :



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

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2\Delta H_f^\circ (\text{NO}, \text{g}) \text{ avec: } \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) = 0, \Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0,$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \times 21,6 = 43,2 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2S_{298}^\circ (\text{NO}, \text{g}) - S_{298}^\circ (\text{N}_2, \text{g}) - S_{298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = 2(50,34) - 45,77 - 49 = 5,91 \text{ cal. K}^{-1}$$

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

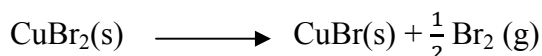
$$\Delta G_{r,298}^\circ = 43,2 - (298 \times 5,91 \cdot 10^{-3}) = 41,44 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{r,298}^\circ = 41,44 \text{ Kcal}$$

On remarque que la valeur de $\Delta G_{r,298}^\circ$ est positive donc la réaction est impossible dans le sens 1 (sens de formation de NO(g)).

Exercice V.2

On considère la réaction :



- 1- Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298 K sous une pression de 1 atm?
- 2- A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ?

On suppose que les valeurs $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ et S_{298}° ne varient pas avec la température.

Données :

Composé	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Kcal.mol}^{-1})$	$S_{298}^{\circ}(\text{cal.mol}^{-1})$
CuBr ₂	-33,2	30,1
CuBr	-25,1	21,9
Br ₂ (l)	0	36,36
Br ₂ (g)	7,34	58,64

Solution V.2

1) Pour connaître le sens de la réaction à la température 298K et à la pression d'une atmosphère, il faut calculer $\Delta G_{r,298}^{\circ}$:

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

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CuBr},s) + \frac{1}{2}\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Br}_2,g) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CuBr}_2,s)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -25,1 + \frac{7,34}{2} + 33,2 = 11,77 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{CuBr},s) + \frac{1}{2}S_{298}^{\circ}(\text{Br}_2,g) - S_{298}^{\circ}(\text{CuBr}_2,s)$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 21,9 + \frac{1}{2}(58,64) - 30,1 = 21,12 \text{ cal. K}^{-1}$$

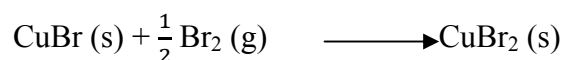
$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ}$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 11,77 \cdot 10^3 - (298 \times 21,1) = 5482,2 \text{ cal}$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 5,482 \text{ Kcal} > 0$$

On remarque que la valeur de $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ est positive donc la réaction de formation de CuBr (s) est impossible

La réaction se déplace dans le sens de formation de CuBr₂ (s)



2) Les trois composés coexistent à l'équilibre lorsque :

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ} = 0$$

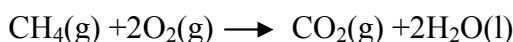
Comme l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ et l'entropie $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ ne varient pas avec la température nous avons :

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

$$T = \frac{11770}{21,12} = 557,29 \text{ K} = 284,29^{\circ}\text{C}.$$

Exercice V.3

La combustion du méthane conduit à la réaction suivante :



Calculer pour cette réaction à 25°C:

- 1- La variation de l'enthalpie à 25°C. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? justifier
- 2- La chaleur à volume constant ;
- 3- La variation d'enthalpie libre. Est-elle spontanée ? justifier
- 4- La variation de l'enthalpie et l'entropie à 100°C

Données : $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Composé	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta H_f^{\circ}(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-74,81	0	-393,5	-285,83
$S_f^{\circ}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	186,26	205,14	213,74	188,7
$C_p(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	35,31	29,36	37,11	75,29

Solution V.3

- 1- Selon la loi de Hess :

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produits}) - v_i \Delta H_f^{\circ}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) - 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta H_r^{\circ} = [(-393,5) + 2(-285,83)] - [(-74,81) + 2(0)]$$

$$\Delta H_r^{\circ} = -890,35 \text{ KJ}, \text{ la réaction est endothermique } (\Delta H_r < 0)$$

- 2- La chaleur à volume constant $Q_v = \Delta U$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, $PV = nRT$ en prenant les constituants gazeux de la réaction comme parfaits.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \Leftrightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT \text{ avec } \Delta n = -2 \text{ moles}$$

$$= -890,35 - [(-2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

$$\Delta U = 885,39 \text{ KJ}$$

- 3- La variation de l'enthalpie libre ΔG°

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

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= \sum \nu_i S_{f,i}^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i S_{f,i}^\circ(\text{réactifs}) \\ &= S_{f,1}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 S_{f,1}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S_{f,1}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 2 S_{f,1}^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 213,74 + 2(188,7) - (186,26) - 2(205,14)\end{aligned}$$

$$\Delta S_r^\circ = -5,4 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -890,35 - (298 \times (-5,4 \cdot 10^{-3}))$$

$$\Delta G^\circ = -888,74 \text{ KJ}$$

$\Delta G^\circ < 0$, elle est spontanée dans le sens direct.

- 4- Les variations de l'enthalpie et de l'entropie à 100°C s'évaluent par la loi de Kirchhoff

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

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

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_p(\text{CH}_4, \text{g}) - 2 C_p(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta C_p = 37,11 + 2(75,29) - 35,31 - 2(29,36) = 93,66 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = 93,66 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_T = -890,35 + 93,66 \cdot 10^{-3} (373 - 298)$$

$$\Delta H_T = -883,32 \text{ KJ}$$

La variation d'entropie à 100°C :

$$\Delta S_{r,373}^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^{373} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_{r,373}^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \Delta C_p \int_{298}^{373} \frac{dT}{T} = \Delta S_{r,298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{373}{298}$$

$$\Delta S_{r,373}^\circ = -5,4 + 93,66 (0,224)$$

$$\Delta S_{r,373}^\circ = +15,62 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ = +15,62 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice V.4

La production de la chaux vive $\text{CaO}(\text{s})$ est réalisée par la décomposition thermique du carbonate de calcium solide $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

- 1- Ecrire la réaction de production de la chaux vive.
- 2- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $T=298 \text{ K}$ ($\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$).
- 3- Préciser la nature thermique de cette réaction.
- 4- La réaction considérée peut se produire dans le sens direct et inverse ; peut-on alors prévoir son sens d'évolution à partir de la valeur de $\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$?
- 5- Calculer l'entropie standard $\Delta S^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction directe.

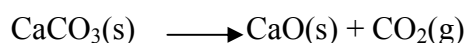
- 6- Déduire la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction directe.
 7- A 298 K, la réaction directe est-elle thermodynamiquement possible ?

Données :

	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta H_f^\circ(298\text{K}) \text{ KJ.mole}^{-1}$	-1210,11	-634,11	-393,14
$S^\circ(298\text{K}) \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$	92,8	39	213,6
$C_p \text{ (J. mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$	81,88	42,8	37,11

Solution V.4

- 1) La réaction de production de la chaux vive :



- 2) L'enthalpie standard de cette réaction à T=298K ($\Delta H_{r,298\text{K}}^\circ$) :

$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = \Delta H_f^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = -634,11 - 393,14 + 1210,11$$

$$\Delta H_r^\circ(298 \text{ K}) = \mathbf{182,86 \text{ KJ}}$$

- 3) La nature thermique de cette réaction : Il s'agit d'une réaction endothermique car

$$\Delta H_r^\circ > 0$$

- 4) Non on ne peut pas prévoir le sens d'évolution de la réaction à partir de valeur de

$$\Delta H_r^\circ.$$

- 5) L'entropie standard $\Delta S^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction :

$$\Delta S_r^\circ(298 \text{ K}) = \sum v_i \Delta S_f^\circ(\text{produits}) - \sum v_i \Delta S_f^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_r^\circ(298 \text{ K}) = S_f^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + S_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - S_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta S_r^\circ(298 \text{ K}) = 39 + 213,6 - 92,8$$

$$\Delta S_r^\circ(298, 15\text{K}) = \mathbf{159,8 \text{ J.K}^{-1}}$$

- 6) La valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(298,15\text{K})$ de la réaction directe :

D'après le 2^{ème} principe :

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

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = \Delta H_r^\circ(298\text{K}) - T\Delta S_r^\circ(298\text{K})$$

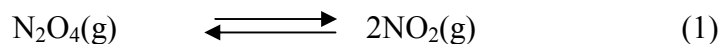
$$\Delta G^\circ(298\text{K}) = 182,86 - 298 \times (159,8 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ(298,15\text{K}) = \mathbf{135,23 \text{ KJ.}}$$

- 7) La réaction directe n'est pas possible thermodynamiquement à 298 K car $\Delta G^\circ > 0$

Exercice V.5

On introduit 1,15 grammes de N_2O_4 solide dans un récipient vide de 1 litre que l'on porte ensuite à la température de $27^\circ C$. Ce composé se vaporise complètement et se dissocie alors en partie selon la réaction :



Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est de $4.10^4 KPa$.

Calculer :

- 1- Le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre ;
- 2- La constante K_p de l'équilibre de la réaction (1) ;
- 3- La variation de l'enthalpie libre de formation : $\Delta G_f^\circ(N_2O_4)g$, on suppose ΔG° est constante $25^\circ C$ et $27^\circ C$;
- 4- Calculer la variation d'entropie standard ΔS° de la réaction (1). Peut-on prévoir son signe ?

Données : les gaz sont considérés comme parfaits, $N=14$, $O=16$; $R=8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ(NO_2)g=33,4KJ.mol^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(N_2O_4)g=12,5KJ.mol^{-1}$; $\Delta G_f^\circ(NO_2)g=52,3KJ.mol^{-1}$;
 $1 atm = 1,013.10^5 Pa$

Solution V.5

- 1) Le nombre de moles de chacun des deux gaz dans le mélange à l'équilibre :

$$n(N_2O_4) = \frac{m}{M(N_2O_4)} = \frac{1,15}{92} = 0,0125 \text{ mole}$$

$$n(N_2O_4) = \mathbf{0,0125 \text{ mole}}$$

$$1 atm \longrightarrow 1,013.10^5 Pa$$

$$P \longrightarrow 4.10^7 Pa$$

$$P = \mathbf{394,86 atm}$$

$$n_{tot} = \frac{P.V}{R.T} = \frac{394,86 \times 1}{0,082 \times 300} = 16,05 \text{ moles}$$

$$n_{tot} = 16,05 \text{ moles}$$

$$n_{NO_2} = n_{tot} - n_{(N_2O_4)} = 16,05 - 0,0125 = 16,037 \text{ moles}$$

$$n_{NO_2} = \mathbf{16,037 \text{ moles}}$$

2) La constante K_p de l'équilibre de la réaction (1) :

$$P_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} \cdot P \quad \text{avec} \quad X_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{tot}} = \frac{0,0125}{16,05} = 0,00077$$

$$P_{N_2O_4} = 0,00077 \times 40000 = 31,152 \text{ KPa} = 0,307 \text{ atm}$$

$$P_{NO_2} = X_{NO_2} \cdot P \quad \text{avec} \quad X_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{tot}} = \frac{16,037}{16,05} = 0,999$$

$$P_{NO_2} = 0,999 \times 40000 = 39967,6 \text{ KPa} = 394,546 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(394,546)^2}{0,307} = 5,07 \cdot 10^5$$

$$K_p = 5,07 \cdot 10^5$$

3) La variation de l'enthalpie libre de formation : $\Delta G_f^\circ(N_2O_4)g$:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_r^\circ = -8,31 \times 300 \ln(5,07 \cdot 10^5)$$

$$\Delta G_r^\circ = -32748,71 \text{ J} = -32,748 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_f^\circ(NO_2) - \Delta G_f^\circ(N_2O_4) \quad \text{d'où} \quad \Delta G_f^\circ(N_2O_4) = 2\Delta G_f^\circ(NO_2) - \Delta G_r^\circ$$

$$\Delta G_f^\circ(N_2O_4) = 2(52,3) - (-27,01)$$

$$\Delta G_f^\circ(N_2O_4) = +131,61 \text{ KJ}$$

4) La variation d'entropie standard ΔS° de la réaction (1) :

A la température de la réaction ($T=300 \text{ K}$)

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \Leftrightarrow \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(NO_2)g - \Delta H_f^\circ(N_2O_4)g$$

$$\Delta H_r^\circ = 2(33,4) - 12,5 = 54,3 \text{ KJ}$$

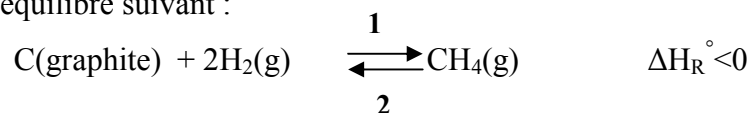
$$\text{Alors: } \Delta S_r^\circ = \frac{[54,3 - (-32,748)]}{300} = +0,29 \text{ KJ.K}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ = +0,29 \text{ KJ.K}^{-1}$$

Oui on peut prévoir son signe car la réaction évolue dans le sens de l'augmentation du nombre de moles et par conséquent vers l'augmentation du désordre. D'où l'entropie du système doit être positive.

Exercice V.6

On considère l'équilibre suivant :



Dans quel sens se déplacera cet équilibre

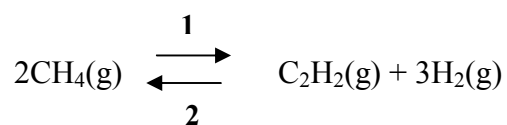
- On augmente la température
- On ajoute du C(graphite) à T constante
- On augmente le volume à T constante
- On ajoute un gaz inerte à volume et T constants.

Solution V.6

- L'équilibre se déplacera dans le sens (2) car dans le sens (1), la réaction est exothermique $\Delta H_R^\circ < 0$.
- Pas de déplacement de l'équilibre car l'activité du solide est égale à 1 (le solide est négligé).
- L'équilibre se déplacera dans le sens (2) c'est-à-dire dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.
- Pas de déplacement de l'équilibre car les pressions partielles P_i des gaz ne seront pas influencées.

Exercice V.7

On considère la réaction suivante qui a eu lieu à T et V constants :



A l'instant initial, on mélange 6 moles de $\text{CH}_4(\text{g})$, 2 moles de $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ et 1 mole de $\text{H}_2(\text{g})$.

Lorsque l'équilibre est atteint, il ne reste que 2 moles de $\text{CH}_4(\text{g})$.

- Quelle est la valeur de la variable chimique ξ_e ?
- Combien y a-t-il de moles gazeuses au total à l'équilibre ?
- Donner le degré d'avancement α de la réaction. Justifier vos réponses.

Solution V.7

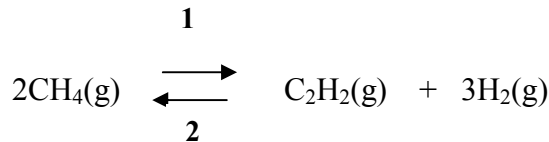
a) La valeur de la variable chimique ξ_e :

ξ_e : l'avancement de la réaction à l'équilibre

$$\xi_e = \frac{-(n_{CH_4}(eq) - n_{CH_4}(i))}{\nu_{CH_4}} = \frac{-(2-6)}{2} = 2 \text{ mol}$$

$\xi_e = 2 \text{ mol}$

b) Le nombre de moles gazeuses au total à l'équilibre



t=0 :	6	2	1
t _{eq} :	6-2 ξ_e	2+ ξ_e	1+ 3 ξ_e

Le nombre total de mole à l'équilibre (n_{tot}):

$$n_{Tot} = 6 - 2 \xi_e + 2 + \xi_e + 1 + 3 \xi_e = 9 + 2 \xi_e$$

$$n_{Tot} = 9 + 2 \xi_e = 9 + 2(2) = 13 \text{ mol} \quad \mathbf{n_{Tot} = 13 \text{ mol}}$$

c) Le degré d'avancement α de la réaction :

$$\alpha = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} \quad \begin{cases} \xi_{eq} = 2 \\ \xi_{max} = ? \end{cases}$$

Pour une réaction totale : $6 - 2 \xi_{max} = 0 \quad \xi_{max} = \frac{0-6}{-2} = 3$

$$\alpha = \frac{\xi_{eq}}{\xi_{max}} \quad \alpha = \frac{2}{3} = 0,666 \quad \mathbf{\alpha = 66,67\%}$$

Exercice V.8

Etant donné l'équilibre suivant réalisé à 298K



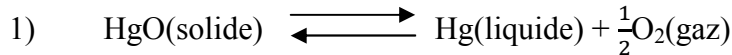
- 1) Equilibrer la réaction
- 2) Calculer la pression d'oxygène en équilibre avec HgO (solide) à 298K
- 3) Dans quel sens évoluera l'équilibre si :
 - a) On élève la température
 - b) On élève la pression totale
 - c) On ajoute du HgO(solide) à température constante

d) On ajoute du Hg (liquide) à température constante

On donne à 298K : $R=8,31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	HgO (solide)	Hg (liquide)	O ₂ (gaz)
ΔH_f° (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-90,71	0	0
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	72	77,4	205,03

Solution V.8



2) La pression d'oxygène en équilibre avec HgO (solide) à 298K

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = \overset{0}{\Delta H_f^\circ(\text{Hg}, l)} + \frac{1}{2} \overset{0}{\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, g)} - \Delta H_f^\circ(\text{HgO}, s)$$

$$\Delta H_r^\circ(298\text{K}) = +90,71 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ(298\text{K}) = S_f^\circ(\text{Hg}, l) + \frac{1}{2} S_f^\circ(\text{O}_2, g) - S_f^\circ(\text{HgO}, s)$$

$$\Delta S_r^\circ(298\text{K}) = 77,4 + \frac{1}{2}(205,03) - 72 = 107,91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 90,71 \cdot 10^3 - (298)(107,91) = 58552,82 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$

$$e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{58552,82}{8,31 \times 298}} = e^{-23,64} = 5,386 \cdot 10^{-11}$$

$$P_{\text{O}_2} = (5,386 \cdot 10^{-11})^{\frac{1}{2}}$$

$$P_{\text{O}_2} = 7,33 \cdot 10^{-6} \text{ atm} = 0,742 \text{ Pa} \qquad \qquad \qquad \mathbf{P_{O_2} = 0,742 \text{ Pa}}$$

3)

a) Si la température augmente, on favorise le sens 1 car $\Delta H_r^\circ > 0$

b) Si la pression totale augmente, on favorise le sens 2 car il y a moins de nombre de moles gazeuses.

c) Ajout de HgO(solide) : aucun effet

d) Ajout de Hg (liquide) : aucun effet

Dans ces deux derniers cas, si l'équilibre venait à se déplacer alors la quantité de O_2 et donc sa pression va changer donc K_p changera ce qui est contradictoire avec la constante de température (T).

Exercice V.9

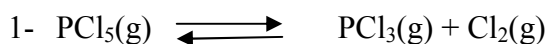
On considère l'équilibre : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

- 1- Indiquez le sens (direct ou inverse) de déplacement de l'équilibre si :
 - a- On augmente la pression totale
 - b- On augmente la température
 - c- On diminue la concentration molaire de PCl_3
- 2- Déterminez la constante d'équilibre K_p à 500K.
- 3- Sous une pression totale $P_1=3\text{atm}$ et à 500K, le nombre de moles initiales de PCl_5 est $n_0 = 0,15\text{mol}$. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

Données: supposées indépendantes de la température

Espèces	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
ΔH_f° (KJ.mole ⁻¹)	-375,9	-287	0
S° (J.K ⁻¹ .mole ⁻¹)	364,5	311,7	223

Solution V.9



- a) Si la pression augmente P, le nombre de mole de gaz diminue $n_g \downarrow \Rightarrow$ sens inverse (sens 2).
- b) Si la température augmente (T) l'équilibre se déplace dans le sens endothermique de la réaction. Pour cela, il faut déterminer ΔH_r pour connaître le signe.

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(PCl_3) - \Delta H_f^\circ(PCl_5) = -287 + 375,9 = +88,9\text{KJ}$$
 Donc si T \uparrow et $\Delta H_r > 0 \Rightarrow$ sens direct (sens 1)
- c) Si $[PCl_3]$, l'équilibre se déplace de façon à compenser cette perte, donc à former $PCl_3 \downarrow \Rightarrow$ sens direct (sens 1)

2- La constante d'équilibre K_p à 500K.

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$\Delta S = S^\circ(PCl_3) + S^\circ(Cl_2) - S^\circ(PCl_5)$$

$$\Delta S = 223 + 311,7 - 364,5 = 170,2 \text{ J.K}^{-1}$$

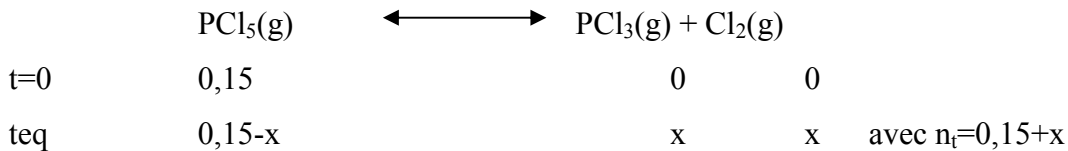
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 88,9 - 500 \cdot (170,2) \cdot 10^{-3} = 3,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta G = 3,8 \text{ KJ}$$

$$\text{Donc } K_p = e^{-\frac{3,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 500}} = e^{-0,91} = 0,4$$

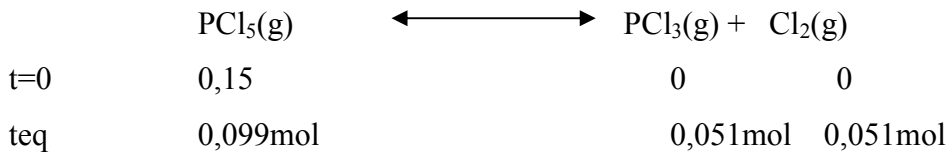
$$K_p = 0,4$$

3-La composition du mélange à l'équilibre :



$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{x}{0,15+x} P_t\right)^2}{\frac{0,15-x}{0,15+x} P_t} = \frac{x^2 \cdot P_t}{(0,15+x)(0,15-x)} = \frac{x^2 \cdot P_t}{0,15^2 - x^2} = \frac{x^2 \cdot 3}{9 \cdot 10^{-3} - x^2} = 0,4$$

$$x = 0,051$$



Exercice V.10

On considère la réaction suivante à température T et volume V constants :

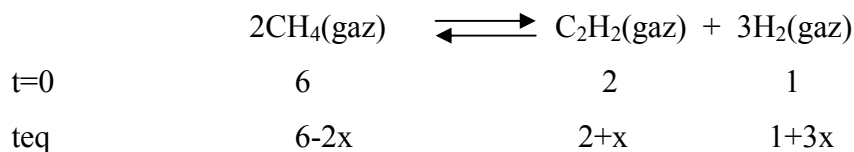


A l'instant initial, on mélange 6 moles de CH_4 , 2 moles de C_2H_2 et 1 mole de H_2 . Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il ne reste que 2 moles de CH_4 , la pression totale d'équilibre vaut alors $P_{\text{tot}} = 1,5 \text{ atm}$.

- 1- Donner la composition du système à l'équilibre.
- 2- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette température.
- 3- Déduire alors la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à $T=300\text{K}$ avec la constante des gaz parfait, $R=8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solution V.10

1- La composition du système à l'équilibre :



A l'équilibre, on a $\text{CH}_4 = 6-2x=2$ $x = 2$ moles

Alors $\text{CH}_4 = 2$ moles ; $\text{C}_2\text{H}_2 = 4$ moles ; $\text{H}_2 = 7$ moles

2- La valeur de la constante d'équilibre à cette température :

$$K_p = \frac{[P_{H_2}]^3 [P_{C_2H_2}]}{[P_{CH_4}]^2} = \frac{[P_{t_{13}}^{\frac{7}{13}}]^3 [P_{t_{13}}^{\frac{4}{13}}]}{[P_{t_{13}}^{\frac{2}{13}}]^2} = \frac{P_t^2 \times 7^3}{13^2} =$$

$$K_p = 4,566$$

3- La valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à T=300K:

A l'équilibre, on écrira:

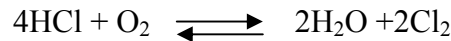
$$\Delta G_R^\circ(T) = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_R^\circ(T) = -8,31.300 \ln 4,566 = -3785,96 \text{ joule}$$

$$\Delta G_R^\circ(T) = - 3785,96 \text{ joule}$$

Exercice V.11

On considère la réaction en phase gazeuse homogène



On donne les grandeurs molaires de référence pour les quatre gaz supposés parfaits à la température 298K :

Constituant	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
ΔH_f° (KJ. mol ⁻¹)	-92,3	0	-241,8	0
S° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	186,9	205,2	188,8	223,1
C_p° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	29,1	29,4	33,6	33,9

- 1) Calculer l'enthalpie standard ΔH_{298}° et l'entropie ΔS_{298}° de la réaction à 298K
- 2) Trouver, pour l'équilibre considéré, la valeur numérique à 298K, de la constante d'équilibre K_p .
- 3) Préciser l'influence de la température et de la pression sur cet équilibre.
- 4) Calculer l'enthalpie standard ΔH_r° de la réaction à T=923K.
- 5) On chauffe à 650°C, sous la pression totale P constante, un mélange formé au départ de 4moles de HCl et de 1mole de O₂.
 - a) Déterminer la pression totale P du système nécessaire pour obtenir un avancement de la réaction à l'équilibre $\xi=0,70$ mole. On prendra $K_p=0,3$.
 - b) En déduire les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

Solution V.11

On considère l'équilibre : $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

1) La loi de Hess donne : $\Delta H_{298}^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl})$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2(-241,8) - 4(-92,3) = -114,4 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -114,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S^\circ(\text{Cl}_2) - 4S^\circ(\text{HCl}) - S^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2(188,8) + 2(223,1) - 4(186,9) - 205,2 = -129 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -129 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2) La loi d'action de masse s'écrit

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ avec } \Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$$\text{D'où } \Delta G^\circ = -114,4 - (298)(-129 \cdot 10^{-3}) = -75,958 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

$$\text{Donc } K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{-75958 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}} = 2,086 \cdot 10^{13} \text{ à } T=298\text{K}$$

3) Influence de la température :

L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Puisque

$$\Delta H^\circ = -114,4 \text{ KJ.mol}^{-1} < 0$$

Donc si T augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 2.

- *Influence de la pression :*

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses. Comme $\Delta v = -1 < 0$

Donc si P augmente, l'équilibre se déplace dans le sens 1.

4)

La loi de Kirchhoff donne :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \text{ soit : } \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ (T-298)$$

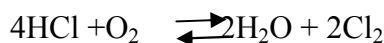
$$\text{Avec } \Delta C_p^\circ = 2C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2C_p^\circ(\text{Cl}_2) - 4C_p^\circ(\text{HCl}) - C_p^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p^\circ = 2(33,6) + 2(33,9) - 4(29,1) - 29,4 = -10,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta H_T^\circ = -114,4 + (-10,8 \cdot 10^{-3})(923-298) = -121,15 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = -121,15 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

5) Considérons l'équilibre :



Quantité en moles	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂	Total
Instant initial	4	1	0	0	5
Equilibre	4(1-ξ)	1-ξ	2ξ	2ξ	5-ξ

a) La constante d'équilibre : avec $P_i = x_i P_t = \frac{n_i}{n_t} P_t$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{\left[P_t \frac{2\xi}{5-\xi} \right]^2 \cdot \left[P_t \frac{2\xi}{5-\xi} \right]^2}{\left[P_t \frac{4(1-\xi)}{5-\xi} \right]^4 \left[P_t \frac{1-\xi}{5-\xi} \right]} = \frac{\xi^4 (5-\xi) 1}{16(1-\xi)^5 P}$$

On tire la pression totale: $P_t = \frac{\xi^4 (5-\xi) 1}{16(1-\xi)^5 K_p}$

AN) $P = \frac{0,7^4 (5-0,7) 1}{16(1-0,7)^5 0,3} = 88,96 \approx 89 \text{ atm}$

b) Pressions partielles des constituants à l'équilibre :

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{Tot}}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}}$$

Pour HCl on a : $X_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{Tot}}} = \frac{4(1-0,7)}{5-0,7} = 0,279$

$$P_{\text{HCl}} = X_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{Tot}} = 0,279 \times 89 = 24,831 \text{ atm}$$

Constituant	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
Fraction molaire X _i	0,279	0,0697	0,325	0,325
Pression partielle en atm	24,831	6,141	28,925	28,925

Exercice V.12

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre (SO₂), conduit à la formation du trioxyde de soufre (SO₃) , selon la réaction suivante :



- 1- Calculer à T₁=298K, la variation d'enthalpie standard de réaction (ΔH_R^o), la variation d'entropie standard de réaction (ΔS_R^o) ainsi que la variation d'enthalpie libre standard de réaction (ΔG_R^o).
- 2- On élève la température jusqu'à T₂=750K. calculer alors à T₂ l'enthalpie libre standard (ΔG_R^o) de la réaction d'oxydation de SO₂.

- 3- On mélange initialement 100 moles de SO₂ et 50 moles de O₂. L'équilibre est caractérisé à T₂ et à la pression P₂ par une variable chimique ξ = 48 moles. Donner le domaine d'existence de ξ.
- Calculer le degré d'avancement α de la réaction, ainsi que les fractions molaires de tous les constituants à l'équilibre.
 - Exprimer les pressions partielles P(SO₂), P(SO₃) et P(O₂) en fonction de la pression totale P₂.
 - Calculer à partir de la constante d'équilibre K_{T2} la valeur numérique de P₂

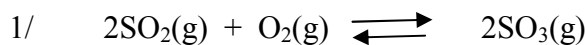
4) Dans quel sens déplace l'équilibre Si :

- On diminue la température
- On augmente la pression, à volume non constant
- On ajoute du SO₃
- On retire de l'oxygène O₂. Justifier toutes vos réponses

Données : à l'état standard est à 298K, R=8,31J.mol⁻¹.K⁻¹

Composés	ΔH _f ^o (KJ.mol ⁻¹)	S ^o (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p ^o (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
SO ₂ (gaz)	-296,8	248	47,8
O ₂ (gaz)	0	205	31,6
SO ₃ (gaz)	-395,7	256,4	65,3

Solution V.12



La variation d'enthalpie standard de réaction (ΔH_R^o) :

Loi de Hess: ΔH_R^o = Σ ν_iΔH_f^o(produits) - Σ ν_iΔH_f^o(réactifs)

$$\Delta H_R^o = 2\Delta H_f^o(\text{SO}_3) - 2\Delta H_f^o(\text{SO}_2) - \Delta H_f^o(\text{O}_2) \quad 0$$

$$\Delta H_R^o = 2(-395,7) - 2(-296,8) = -197,8 \text{KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_R^o = -197,8 \text{KJ.mol}^{-1}$$

La variation d'entropie standard de réaction (ΔS_R^o) :

$$\Delta S_R^o = \sum \nu_i S_f^o(\text{produits}) - \sum \nu_i S_f^o(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_R^o = 2S^o(\text{SO}_3) - 2S^o(\text{SO}_2) - S^o(\text{O}_2)$$

$$\Delta S_R^o = 2(256,4) - 2(248) - 205 = -188,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_R^o = -188,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

La variation d'enthalpie libre standard de réaction (ΔG_R^o) :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T_1 \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ = -197,8 - 298(-188,2 \cdot 10^{-3}) = -141,71 \text{ KJ}$$

2/ L'enthalpie libre standard (ΔG_R°) de la réaction d'oxydation de SO_2 à T_2 :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ(T_2) - T_2 \Delta S_R^\circ(T_2)$$

$$\text{Loi de Kirchoff : } \Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i C_p dT$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_p (\text{produits}) - \sum \nu_i C_p (\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{SO}_3) - 2C_p(\text{SO}_2) - C_p(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p = 2(65,3) - 2(47,8) - 31,6 = 3,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = -197,8 + 3,4 \cdot 10^{-3}(750 - 298) = -196,26 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_R^\circ(T_2) = -196,26 \text{ KJ}$$

$$\text{Loi de Kirchoff : } \Delta S_R^\circ(T_2) = \Delta S_R^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_R^\circ(T_2) = \Delta S_R^\circ(T_1) + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta C_p = 3,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ(T_2) = -188,2 + 3,4 \ln \left(\frac{750}{298} \right) = -185,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ(T_2) = \Delta H_R^\circ(T_2) - T_2 \Delta S_R^\circ(T_2)$$

$$\Delta G_R^\circ = -196,26 - 750(-185,06 \cdot 10^{-3}) = -57,465 \text{ KJ}$$

3/ Le domaine d'existence de ξ :

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		\rightleftharpoons	$2\text{SO}_3(\text{g})$	n_{Tot}
t=0	100	50		0	150
t _{eq}	$100 - 2\xi_{\text{eq}}$	$50 - \xi_{\text{eq}}$		$2\xi_{\text{eq}}$	$150 - \xi_{\text{eq}} = 102 \text{ moles}$

Domaine d'existence de ξ_{eq} : $0 \leq \xi_{\text{eq}} \leq n$ (valeur minimale) $\Leftrightarrow 0 \leq \xi_{\text{eq}} \leq 50$

a) Le degré d'avancement α :

$$\alpha = \frac{\xi_{\text{eq}}}{\xi_{\text{max}}} = \frac{48}{50} = 0,96 \qquad \alpha = 0,96$$

b) Les pressions partielles à l'équilibre :

$$P_{\text{SO}_2} = X_{\text{SO}_2} \cdot P_2 \text{ avec } X_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_t} = \frac{100 - 2\xi_{\text{eq}}}{102} = \frac{100 - 2(48)}{102} = 0,039$$

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_2 \text{ avec } X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_t} = \frac{50 - \xi_{\text{eq}}}{102} = \frac{50 - 48}{102} = 0,019$$

$$P_{SO_3} = X_{SO_3} \cdot P_2 \text{ avec } X_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_t} = \frac{2\xi_{eq}}{102} = \frac{2(48)}{102} = 0,94$$

$$P_{SO_2} = 0,039 \cdot P_2 ; P_{O_2} = 0,019 \cdot P_2 \text{ et } P_{SO_3} = 0,94 \cdot P_2$$

c/ La valeur numérique de P_2 à partir de la constante d'équilibre K_{T_2} :

$$\Delta G_R^\circ(T_2) = -RT_2 \ln K_{T_2}$$

$$K_{T_2} = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ(T_2)}{RT_2}} = e^{-\frac{57,46 \cdot 51 \cdot 10^3}{8,31 \times 750}} = 9993$$

$$K_{T_2} = 9993$$

$$K_{T_2} = \pi_i a_i^{v_i} = (\pi_i p_i^{v_i})_{eq} = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{O_2} P_{SO_2}^2} = \frac{X_{SO_3}^2 P_2^2}{(X_{O_2} P_2)(X_{SO_2}^2 P_2^2)}$$

$$P_2 = \frac{X_{SO_3}^2}{K_{T_2} X_{O_2} X_{SO_2}^2} = 3,1 \text{ atm}$$

$$P_2 = 3,1 \text{ atm}$$

4/ Effet de quelques facteurs d'équilibre

- Si on diminue la température (on refroidit le système réactionnel) alors l'équilibre se déplace dans le sens où il produit de la chaleur \Leftrightarrow le sens exothermique ($\Delta H_R^\circ < 0$) \Leftrightarrow le sens

1

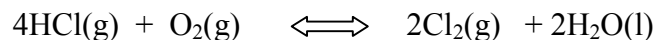
- Si on augmente la pression (avec $V \# cste$), l'équilibre se déplace dans le sens où la pression diminue c'est-à-dire sens où n_{gaz} diminue (sens 1).

- Si $[SO_3]$ augmente \Leftrightarrow sens où SO_3 est consommé \Leftrightarrow sens 2

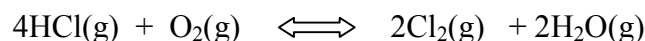
- Si $[O_2]$ diminue \Leftrightarrow sens où on produit du O_2 \Leftrightarrow sens 2

Exercice V.13

La fabrication industrielle du chlore se déroule à 298K comme suit :



- 1- Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles
- 2- Calculer la variation d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction.
- 3- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_p à 298K et conclure.
- 4- On réalise la réaction précédente à 900K on a alors ;



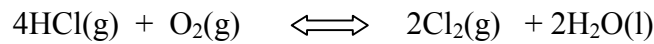
- a- Exprimer K_p en fonction des pressions partielles

- b- Ayant initialement 3 moles de HCl et 2 moles de O₂ et en appelant x le nombre de moles de O₂ ayant réagi, exprimer la pression partielle de Cl₂ en fonction de x et de la pression totale P à l'équilibre.
- c- Calculer la pression totale P sachant que $K_p = 0,28$ et $x=0,47$
- d- Comment doit varier P pour augmenter la production de Cl₂ ?

Données : $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, g) = -92,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S_R^\circ = -365,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution V.13

- 1- La constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles :



$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

- 2- La variation d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction

La variation d'enthalpie :

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})l - 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl})g$$

$$\Delta H_R^\circ = 2(-286,87) - 4(-92,38) = -204,22 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R^\circ = -204,22 \text{ kJ}$$

La variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ = -204,22 - (298)(-365,24 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G_R^\circ = -95,387 \text{ kJ}$$

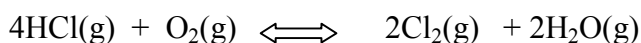
- 3- La valeur de la constante d'équilibre K_p à 298K :

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K_p \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT} \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}}$$

$$K_p = e^{-\frac{-95,387 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298}} = 5,347 \cdot 10^{16}$$

$K_p = 5,09 \cdot 10^{16}$ (K_p est très grande \rightleftharpoons le sens 1 est favorisé).

4-



a) K'_p en fonction des pressions partielles :

$$K'_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

b)

	4HCl(g)	+	O ₂ (g)	⇌	2Cl ₂ (g)	+	2H ₂ O(g)	n _t
t=0	3		2		0		0	5
t _{eq}	3-4x		2-x		2x		2x	5-x

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T \quad (X_{\text{Cl}_2} : \text{fraction molaire})$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{2x}{5-x} \cdot P_T \quad (x_{\text{Cl}_2} \text{ à l'équilibre} = \frac{n_{\text{Cl}_2}(\text{à l'équilibre})}{n_T})$$

c) Calcul de la pression totale (P_T) :

$$K'_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4} \quad \begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T \\ P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T \\ P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_T \\ P_{\text{HCl}} = X_{\text{HCl}} \cdot P_T \end{cases}$$

$$K'_p = \frac{(X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T)^2 (X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T)^2}{(X_{\text{O}_2} P_T) \cdot (X_{\text{HCl}} P_T)^4}$$

$$K'_p = \frac{\left(\frac{2x}{5-x} \cdot P_T\right)^2 \left(\frac{2x}{5-x} \cdot P_T\right)^2}{\left(\frac{2-x}{5-x} \cdot P_T\right) \left(\frac{3-4x}{5-x} \cdot P_T\right)^4} = \frac{(2x)^4 (5-x)}{(3-4x)^4 (2-x)} \cdot \frac{1}{P_T}$$

$$\text{D'où : } P_T = \frac{(2x)^4 (5-x)}{(3-4x)^4 (2-x)} \cdot \frac{1}{K'_p}$$

$$P_T = \frac{(2 \cdot 0,47)^4 (5 - 0,47)}{(3 - 4 \cdot 0,47)^4 (2 - 0,47)} = 5,25 \text{ atm}$$

$$P_T = 5,25 \text{ atm}$$

d- Pour augmenter la production de Cl_2 , il faut augmenter la pression totale (sens de diminution de nombre de moles gazeuses)

Références bibliographiques

- Chimie générale, B. Devallez, R. Ouahes, 1997
- Thermodynamique, cours et exercices corrigés, Nacer Halem, OPU, 6 ème édition
- Exercices et problèmes de thermodynamique physique, Piere Grécias, Lavisier 1996.
- Thermodynamique, cours et exercices corrigés, Christian frère et Pierre Krempf, Ellipses 1999.
- Thermodynamique et Cinétique chimique, Paul Louis Fabre, Edition ellipses, 1998.
- Cours de Thermodynamique, Olivier Perrot, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011.
- Précis de Chimie, cours et exercices résolus: Thermodynamique et cinétique chimique, Queyrel Jean-Louis et Jaques Mesplede. Bréal, 1997.
- Cours et travaux dirigés de thermodynamique, R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Leboiteux et C. Rivenc, Université Bordeaux 1, 2003