

Exercices D'examens Précédents

EXERCICE 1:

a) Cocher la réponse juste

Le système isole :

- Echange de l'énergie avec l'environnement mais pas de la matière.
- Echange de la matière avec l'environnement mais pas de l'énergie.
- Echange de l'énergie et de la matière avec l'environnement.

Le système fermé :

- Echange de l'énergie avec l'environnement mais pas de la matière.
- Echange de l'énergie avec l'environnement et de la matière.
- N'échange ni de l'énergie ni de la matière avec l'environnement.

b) Compléter le tableau

Fonction thermo.	Différentielle	Condition d'équilibre	Relations de Maxwell
$U(S, V)$			
$H(S, p)$			
$G(T, p)$			
$F(T, V)$			

EXERCICE 2 : Calculer la variation de l'énergie libre pour la transformation de l'étain gris vers l'étain blanc, à: (a) 286°K, (b) 293°K, (c) 278°K.

Supposer pour le but de calcul que les capacités calorifiques des deux phases sont égales. Les valeurs sont-elles en accord avec le critère de spontanéité ?

EXERCICE 3 : Calculer la variation de l'entropie du système et du milieu extérieur dans le cas de congélation d'un liquide d'argent surfondue à 1073°K le point de fusion de l'argent est 1234°K et sa chaleur de fusion est 11.2 kJ/mole.

On donne :

$$T_f(Ag) = 1233.8^{\circ}K \quad T_f(AgCl) = 728^{\circ}K \quad L_f(AgCl) = 13.0 \text{ kJ/mole}$$

EXERCICE 4 : Dans l'intervalle 298 – 1700°K la capacité calorifique de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) est $C_p = 66.42 + 13.70 \times 10^{-3}T - 16.89 \times T^{-2} \text{ cal/mol.K}$
 Déduire la dépendance en température de $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ et $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ et calculer leur valeurs à T=1000°K.

EXERCICE 5:

Le point de fusion de CaTiSiO_2 est 1673°K et la chaleur de fusion est 124 kJ/mol .
Calculer la chaleur de fusion à 1073°K

EXERCICE 6:

À une pression de 1 atm la température de fusion d'équilibre du plomb est de 600°K , et, à cette température, la chaleur latente de fusion du plomb est 4810 J / mole . Calculer l'entropie produite dans le cas de congélation d'une mole de plomb liquide surfondu à 590°K et une pression de 1 atm.

On donne :

La capacité calorifique molaire à pression constante du plomb liquide comme fonction de la température est :

$$C_p(l) = 32.24 - 3.1 \times 10^{-3} T \quad \text{J/K}$$

et l'expression correspondante pour le plomb solide est :

$$C_p(s) = 23.56 + 9.75 \times 10^{-3} T \quad \text{J/K}$$

Solution de l'exercice 6:

La température de fusion d'équilibre du plomb est $T_f = 600^\circ\text{K}$

La chaleur latente de fusion du plomb est $L_f = 4810 \text{ J / mole}$

Congélation d'une mole de plomb liquide surfondu à 590°K et une pression de 1 atm



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{m\text{-ext}}$$

Le processus irréversible peut être écrit de la manière réversible suivante :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \text{Pb}(l, 590^\circ\text{K}) \rightarrow \text{Pb}(l, 600^\circ\text{K}); & \Delta S_1 &= \int_{590}^{600} \frac{C_p(l)dT}{T} \\ (2) \quad & \text{Pb}(l, 600^\circ\text{K}) \rightarrow \text{Pb}(s, 600^\circ\text{K}); & \Delta S_2 &= \frac{-L_f}{T_f} \\ (3) \quad & \text{Pb}(s, 600^\circ\text{K}) \rightarrow \text{Pb}(s, 590^\circ\text{K}); & \Delta S_3 &= \int_{600}^{590} \frac{C_p(s)dT}{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= \int_{590}^{600} \left(\frac{32.24}{T} - 3.1 \cdot 10^{-3} \right) dT - \frac{4810}{600} + \int_{600}^{590} \left(\frac{23.56}{T} + 9.75 \cdot 10^{-3} \right) dT \\ &= \left[32.24 \ln \frac{600}{590} - 3.1 \cdot 10^{-3} (600 - 590) \right] - 8.017 \\ &\quad + \left[23.56 \ln \frac{590}{600} + 9.75 \cdot 10^{-3} (590 - 600) \right] \end{aligned}$$

$$= 0.514 - 8.017 - 0.494$$

$$\Delta S_{sys} = -7.997 \text{ J/K}$$

Le milieu extérieur absorbe ($+L'_f$) la quantité de chaleur dégagée ($-L'_f$) par le système.

$$\Delta S_{m-ext} = \frac{L'_f}{590}; \quad L'_f \text{ La chaleur latente de fusion du plomb à } T \neq T_f$$

Trouvons L'_f :

$$\begin{aligned} (1) \quad & Pb(l, 590^\circ K) \rightarrow Pb(l, 600^\circ K); & \Delta H_1 &= \int_{590}^{600} C_p(l) dT \\ (2) \quad & Pb(l, 600^\circ K) \rightarrow Pb(s, 600^\circ K); & \Delta H_2 &= -L_f \\ (3) \quad & Pb(s, 600^\circ K) \rightarrow Pb(s, 590^\circ K); & \Delta H_3 &= \int_{600}^{590} C_p(s) dT \end{aligned}$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^3 \Delta H_i$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{590}^{600} (32.24 - 3.1 \cdot 10^{-3} T) dT - 4810 + \int_{600}^{590} (23.56 + 9.75 \cdot 10^{-3} T) dT \\ &= \left[32.24 (600 - 590) - \frac{3.1 \cdot 10^{-3}}{2} (600^2 - 590^2) \right] - 4810 \\ &\quad + \left[23.56 (590 - 600) + \frac{9.75 \cdot 10^{-3}}{2} (590^2 - 600^2) \right] \\ &= 306 - 4810 - 294 \end{aligned}$$

$$\Delta H = -4799 \text{ J} = -L'_f$$

$$\Delta S_{m-ext} = \frac{4799}{590} = 8.134 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{m-ext}$$

$$\Delta S_{tot} = -7.994 + 8.134$$

$$\Delta S_{tot} = 0.137 \text{ J/K}$$

$\Delta S_{tot} > 0$ Donc le processus est spontané

EXERCICE 7:

L'étain gris et l'étain blanc, ont une densité de 575 et 728 kg/m³ respectivement. Calculer le travail effectué par le système sur le milieu extérieur quand l'étain blanc se transforme en étain gris a 286 °K et 1 atm en joule par mole.

Solution de l'exercice 7:

On prend 1 mole d'étain blanc Sn(B)

La masse molaire de l'étain est **118.71 g/mole**

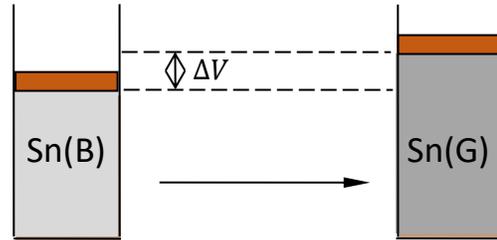
$$\rho_{Sn(B)} = 7280 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{Sn(G)} = 5750 \text{ kg/m}^3$$

On a la densité $\rho = \frac{M}{V}$

$$V_{Sn(B)} = \frac{M}{\rho_{Sn(B)}} = \frac{118.71 \cdot 10^{-3}}{7280} = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$$

$$V_{Sn(G)} = \frac{M}{\rho_{Sn(G)}} = \frac{118.71 \cdot 10^{-3}}{5750} = 2.06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$$



La transformation de l'étain blanc en étain gris fait changer le volume molaire de $V_{Sn(B)}$ à $V_{Sn(G)}$ alors :

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{Sn(G)} - V_{Sn(B)} \\ &= 2.06 \cdot 10^{-5} - 1.63 \cdot 10^{-5} \\ &= 0.43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

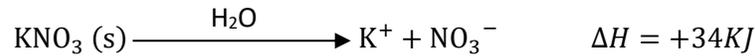
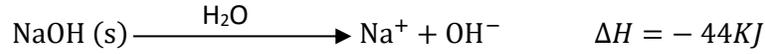
Le travail effectué par le système sur le milieu extérieur est ($p = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ N/m}^2$):

$$W = \int p dV = p \Delta V = 10^5 \cdot 0.43 \cdot 10^{-5}$$

$$W = 0.43 \text{ J/mole}$$

EXERCICE 8:

a) Etudier la spontanéité des réactions suivantes :

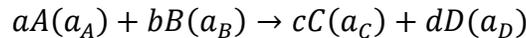


b) De la déclaration $(\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{m\text{-ext}}) > 0$, couplée avec $ds = \delta Q/T$ pour un processus réversible, dériver $ds > \delta Q/T$ pour un processus irréversible.

c) Soit la réaction $A + B = C + D$

EXERCICE 9:

a) Soit la réaction suivante :



Trouver la variation de l'énergie libre de cette réaction, sachant que les constituants ne sont pas à leurs états standards.

b) Considérons un system ouvert, déduire la relation de sommabilité « the summability relation »

$$G = \sum \bar{G}_i x_i$$

avec x_i la fraction molaire du constituants i

c) on considère la formation d'une solution (A, B)



Démontrer que la chaleur de mélange pour une solution idéale est nulle

EXERCICE 10:

Calculer ΔG pour la transformation de l'étain gris vers l'étain blanc, à: (a) 286°K ,

(b) 293°K , (c) 278°K . Supposer pour le but de calcul que les capacités calorifiques des deux phases sont égales. Les valeurs sont-elles en accord avec le critère de spontanéité ?

EXERCICE 11:

a) Démontrer la loi de Van't Hoff, $\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$, reliant la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température d'une réaction chimique, dans le cas où ΔH° est indépendant de la température.

b) Considérons un système ouvert, déduire la relation de sommabilité « the summability relation »

$$G = \sum \bar{G}_i x_i \quad x_i \text{ la fraction molaire du constituants } i$$

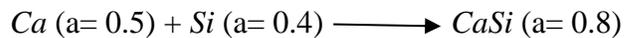
c) Soit la propriété partielle $\bar{M}_1 = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_1} \right]_{T,p,n_j}$, en appliquant la relation de sommabilité trouver les propriétés partielles dans le cas d'une solution binaire.

EXERCICE 12:

On considère la réaction à l'équilibre du solide pur $CaSi$ à 1000 K avec Ca et Si dissous dans un solvant. On suppose que l'activité de Ca est 0.5 dans la solution et $CaSi$ est pur.

Sachant qu'à $T=1000\text{ K}$, $\Delta G^\circ = -172\text{ KJ/mol}$ et $p_{Ca}^\circ = 14.6\text{ N/m}^2$ trouver :

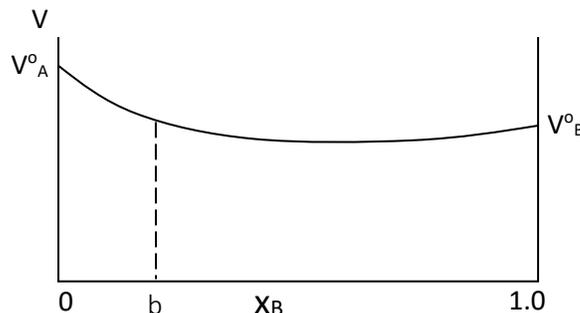
- (a) l'activité de Si en équilibre avec Ca ($a=0.5$) et $CaSi(s)$
- (b) La pression partielle de $Ca(g)$ en équilibre avec le Ca dissous.
- (c) L'énergie libre de la réaction.



(d) Est-ce que la réaction se déroulera ?

EXERCICE 13:

Le volume molaire V d'une solution binaire (A, B) comme fonction de la composition est donné par la courbe suivante:



Pour une fraction molaire $x_B = b$, trouver les volumes molaires partiels, \bar{V}_A et \bar{V}_B en fonction du volume molaire V total et la fraction molaire $x_B = b$.

EXERCICE 14

a) Considérons un system ouvert, déduire la relation de sommabilité « the summability relation »

$$M = \sum \bar{M}_i x_i$$

avec

M Une propriété thermodynamique quelconque d'un mélange

\bar{M}_i, x_i La propriété partielle et la fraction molaire du constituants i

b) on considère la formation d'une solution (A, B);



Trouver ΔG_m , ΔH_m , ΔS_m du mélange pour une solution idéale.

EXERCICE 15:

a) De la déclaration $(\Delta S_{sys} + \Delta S_{m-ext}) > 0$, couplée avec $ds = \delta Q/T$ pour un processus réversible. Prouver que $ds > \delta Q/T$ pour un processus irréversible.

b) Soit la réaction $A + B = C + D$

Démontrer que l'équation $\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H$ découle de $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = H$

EXERCICE 16 : Pour une réaction ou une transformation donnée, dites pourquoi le signe de l'enthalpie n'est pas suffisant pour prédire la spontanéité de cette réaction ?

EXERCICE 17 : L'énoncé de la 2^{ème} loi de la thermodynamique est :

$$dS_{Tot} = 0 ; \text{ Pour un processus réversible}$$

$$dS_{Tot} > 0 ; \text{ Pour un processus irréversible}$$

Démontrer ces résultats.

EXERCICE 18 : On donne l'équation de Maxwell pour l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = Vdp - SdT$$

Avec V le volume, p la pression, S l'entropie et T la température.

Trouver la relation de Maxwell correspondante.

EXERCICE 19 : Soit la réaction isothermique entre des phases solides à leurs états standards :



Trouver la variation de l'énergie libre de Gibbs de cette réaction.

EXERCICE 20 : On suppose que la pression de vapeur d'une concentration spécifique de Zn dissous dans le cuivre Cu est $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Calculer l'activité du Zn dans l'alliage.
2. Calculer la variation de l'énergie libre de Gibbs du Zn lors de la solution