



Abdelkader BACHA

*Cahier d'exercices
(Thermodynamique)*

1^{er} Année Universitaire

Université de Djelfa

Sommaire :

Chapitre 1 : Calorimétrie

Chapitre 2 : L'équation du gaz parfait

L'équation du gaz réel

Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique

Chapitre 4 : Deuxième principe et applications

Chapitre 5 : Loi et Cycle de Hess (thermochimie)

Chapitre 1 : Calorimétrie

TD n°1

Exercice n°01:

Un calorimètre contient 75 grammes d'eau (m_1) à une température de 20°C (T_1). On ajoute 200 grammes de pétrole (m_2) à une température de 50°C (T_2). La température d'équilibre (T_{eq}) atteint une valeur de $29,43^\circ\text{C}$.

Calculer la valeur massique du pétrole.

On donne $C_{\text{eau}} = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$.

Exercice n°02:

a) Un calorimètre contient $m_1 = 95\text{g}$ d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, on ajoute

$m_2 = 71\text{g}$ d'eau à $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Quelle serait la température d'équilibre T_{eq} si l'on pouvait négliger la capacité thermique du vase et de ses accessoires (calorimètre)?

b°) La température d'équilibre est en fait $T'_{\text{eq}} = 31,3^\circ\text{C}$. En déduire la valeur en eau (m_0) du vase et de ses accessoires.

c°) Le même calorimètre contient maintenant $m_1 = 100\text{g}$ d'eau à $T'_1 = 15^\circ\text{C}$, on y plonge un échantillon métallique de masse $m = 25\text{g}$ chaud à $T'_2 = 95^\circ\text{C}$, la température

d'équilibre est $T_{eq} = 16,7^{\circ}\text{C}$. Calculer la chaleur massique du métal.

$$C_{\text{eau}} = 4,18 \text{ j} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}.$$

Exercice n°03:

Quels doivent être les volumes V_1 d'eau à $T_1 = 70^{\circ}\text{C}$ et V_2 d'eau froide à $T_2 = 10^{\circ}\text{C}$ pour obtenir un volume total $V = 20\text{l}$ à $T = 30^{\circ}\text{C}$?

Exercice n°04:

Dans un bain de 300g d'eau à 60°C on place 170 g de glace à 0°C . Quelle est la température finale ? L_f massique de fusion de la glace à 0°C est égale à $3,35 \cdot 10^5 \text{ j/kg}$.

Solution1:

Mélange de deux corps; c'est le principe zéro de la thermodynamique donc $\sum Q = 0$.

$$Q_1 = m_1 C_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{eau}}) \text{ et } Q_2 = m_2 C_{\text{pétrol}} (T_f - T_{\text{pétrol}})$$

Avec $Q_1 + Q_2 = 0$ donc :

$$m_1 C_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{eau}}) + m_2 C_{\text{pétrol}} (T_f - T_{\text{pétrol}}) = 0$$

$$\text{Application numérique: } 75.1 (29,43-20) + 200.C_{\text{pétrol}} (29,43-50) = 0$$

$$\Rightarrow C_{\text{pétrole}} = 0,172 \text{ cal.g}^{-1}.\text{k}^{-1}$$

Solution 2:

a°) L'équation calorimétrique (chaleur perdue par l'eau chaude est prise par l'eau froide) s'écrit: $Q_1 + Q_2 = 0$

$$\Rightarrow m_1 C_{\text{eau}}(T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 C_{\text{eau}}(T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow 95,4,18.(T_{\text{eq}} - 20) + 71,4,18.(T_{\text{eq}} - 50) = 0$$

$$\Rightarrow 397,1.T_{\text{eq}} - 794,2 + 296,78.T_{\text{eq}} - 14839 = 0$$

$$\Rightarrow T_{\text{eq}} = 32,83^\circ\text{C}$$

b°) La nouvelle équation calorimétrique est:

$$(m_0 + m_1)C_{\text{eau}}(T'_{\text{eq}} - T_1) + m_2 C_{\text{eau}}(T'_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

avec $T'_{\text{eq}} = 31,3^\circ\text{C}$ donc:

$$(m_0 + 95).4,18.(31,3 - 20) + 71,4,18.(31,3 - 50) = 0$$

$$\Rightarrow 47,23m_0 + 4487,23 - 5549,8 = 0$$

$$\Rightarrow m_0 = 22,5\text{g}$$

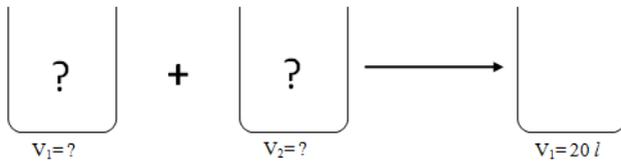
c°) Ecrivons ici encore l'équation calorimétrique:

$$C_0(m_0 + m'_1)(T_f - T'_1) + mC(T_f - T'_2) = 0$$

$$\Rightarrow (22,5 + 100).4,18.(16,7 - 15) + 25.C.(16,7 - 95) = 0$$

$$\Rightarrow 870,5 - 1957,5C = 0 \Rightarrow C = 0,445 \text{ j.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$$

Solution 3:



Mélange de deux liquides (eau) $\sum Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$

$$\Rightarrow m_1 C_{\text{eau}} (T - T_1) + m_2 C_{\text{eau}} (T - T_2) = 0 \text{ même } C_{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow m_1 (T - T_1) + m_2 (T - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow m_1 (30 - 70) + m_2 (30 - 10) = 0$$

$$\text{Donc: } -40m_1 + 20m_2 = 0 \Rightarrow -2m_1 + m_2 = 0 \dots\dots(1).$$

La masse volumique de l'eau est constante $\sigma = \frac{m_1}{V_1} = \frac{m_2}{V_2}$ donc

l'équation (1) devient:

$$\begin{cases} -2\sigma V_1 + \sigma V_2 = 0 \\ V_1 + V_2 = 20 \end{cases} \begin{cases} -2V_1 + V_2 = 0 \\ V_1 + V_2 = 20 \end{cases} \begin{cases} V_1 = 6,67\text{ l.} \\ V_2 = 13,33\text{ l.} \end{cases}$$

Solution 4 :

Corps froid :

$$\begin{aligned} m_g \cdot L_f + m_g (T_f - 0) &= 0,170 \cdot 3,35 \cdot 10^5 + 0,170 \cdot 4190 T_f \\ &= 56950 + 712,3 T_f \end{aligned}$$

$$Q_{\text{eau}} = 0,3.4190. (T_f - 60) = 1257 T_f - 75420$$

$$\Sigma Q = 0 \Leftrightarrow Q_{\text{corps froid}} + Q_{\text{eau}} = 0 \Leftrightarrow$$

$$56950 + 712,3 T_f + 1257 T_f - 75420 = 0$$

$$T_f = 9,38^\circ\text{C} \approx 9,4^\circ\text{C}$$

Chapitre 2 : L'équation du gaz parfait

TD n°3

Exercice n°01:

Mélange de deux gaz **A** et **B** dans un récipient de 10l à la température de 23°C et $P = 0,76\text{atm}$; nous donne une fraction molaire pour **A** de 0,67.

Calculer le nombre de moles de **A** et **B**; et les pressions partielles de **A** et **B**.

Exercice n°02:

La composition de l'air sec au niveau de la mer est approximativement la suivante en gramme N_2 : 75,52; O_2 : 23,15; Ar: 1,29; CO_2 : 0,046.

Quelle est la pression partielle de chaque constituant quand la pression totale vaut 1 atmosphère?

Exercice n°03:

On considère un mélange de gaz parfait **A** et **B** constitué de trois (3) moles de **A** et six (6) moles de **B** dans un volume de 50 l à 27°C.

a°) Calculer la pression totale. b°) Calculer les fractions molaires X_A et X_B .

c°) Calculer les pression partielles.

Exercice n°04:

a°) Déduire la relation entre la pression et la masse volumique d'un gaz parfait.

b°) Un récipient d'un volume égale à 22,4dm³, contient 2 moles d'hydrogène, 10g d'azote et 30g d'oxygène à la température de 273,15°K; déduire pour chaque constituant la fraction molaire, la pression partielle et la pression totale. $M(H)_2 = 2$, $M(N)_2 = 28$, $M(O)_2 = 32$.

Solution 1:

$$X_A = 0,67 \text{ et } P_t = 0,76\text{atm} \Rightarrow \frac{n_A}{n_A + n_B} = 0,67$$

$$\Rightarrow n_A = 0,67 \cdot (n_A + n_B) \dots(1).$$

$$\text{Nous avons } P_t V_t = n_t RT \Rightarrow n_t = \frac{P_t V_t}{RT}$$

$$\text{Application numérique: } n_t = \frac{0,76 \cdot 10}{0,082 \cdot (23 + 273)}$$

$$\Rightarrow n_t = n_A + n_B = 0,313 \text{ mol.}$$

\Rightarrow L'équation (1) devient $n_A = 0,67 \cdot (0,313) = 0,21$ mol.

$\Rightarrow n_B = n_t - n_A = 0,313 - 0,21 = 0,103$ mol.

Donc $n_A = 0,210$ mol et $n_B = 0,103$ mol.

$$P_A = X_A \cdot P_t = 0,67 \cdot 0,76 = 0,51 \text{ atm.}$$

$$P_B = X_B \cdot P_t = (1 - X_A) \cdot P_t = 0,33 \cdot 0,76 = 0,25 \text{ atm.}$$

Solution 2:

On doit calculer les nombres de moles de chaque élément:

$$n(\text{N}_2) = m(\text{N}_2) / M(\text{N}_2) = 75,52 / 28 = 2,70 \text{ mol.}$$

$$n(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) / M(\text{O}_2) = 23,15 / 32 = 0,72 \text{ mol.}$$

$$n(\text{Ar}) = m(\text{Ar}) / M(\text{Ar}) = 1,28 / 39,9 = 0,032 \text{ mol.}$$

$$n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 0,046 / 44 = 0,001 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{total}} = n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{Ar}) + n(\text{CO}_2) = 3,45 \text{ mol.}$$

Donc:

$$X(\text{N}_2) = 0,782; \quad X(\text{O}_2) = 0,208; \quad X(\text{Ar}) = 0,009$$

$$\text{et } X(\text{CO}_2) = 0,0003.$$

Les pressions partielles:

$$P(\text{N}_2) = 0,782 \text{ atm}; \quad P(\text{O}_2) = 0,208 \text{ atm};$$

$$P(\text{Ar}) = 0,009 \text{ atm} \text{ et } P(\text{CO}_2) = 0,0003 \text{ atm.}$$

Solution 3:

a°) La pression totale $P_t V_t = n_t RT \Rightarrow P_t = n_t$

$$\frac{RT}{V_t} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V_t}$$

Application numérique:

$$P_t = (03+06) \cdot 0,082 \cdot 300 / 50 = 4,43 \text{ atm}$$

b°) $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 3/9 = 1/3$ et $X_B = 6/(3+6) = 2/3$.

c°) $P_A = (1/3) \cdot 4,43 = 1,476 \text{ atm}$ et $P_B = (2/3) \cdot 4,43 = 2,95 \text{ atm}$.

Solution 4:

a°) $PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{1}{M} \frac{m}{V} RT$ on a $\frac{m}{V} = \rho \Rightarrow$

$$P = \frac{1}{M} \rho RT.$$

b°)

$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}.$

$n(\text{O}_2) = 30/32 = 0,94 \text{ mol}$

$n(\text{N}_2) = 10/28 = 0,36 \text{ mol}.$

$$\left. \begin{array}{l} n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol} \\ n(\text{O}_2) = 0,94 \text{ mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} n_t = n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ n_t = 3,3 \text{ mol} \end{array}$$

$$X(\text{H}_2) = 2/3,3 = 0,61 \Rightarrow$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_t = 0,61 \cdot \frac{nRT}{V} = 2,01 \text{ atm.}$$

$$X(\text{O}_2) = 0,94/3,3 = 0,28 \Rightarrow$$

$$P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_t = 0,28 \cdot \frac{nRT}{V} = 0,924 \text{ atm.}$$

$$X(\text{N}_2) = 0,36/3,3 = 0,11 \Rightarrow$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_t = 0,11 \cdot \frac{nRT}{V} = 0,363 \text{ atm.}$$

Chapitre 2 : L'équation du gaz réel

TD n°4

Exercice n°1:

Est-ce que 131g de Xénon, contenus dans un récipient d'un volume de 1dm^3 peuvent à la température de 25°C , exercer une pression de 20atm , dans la mesure où ce gaz se comporte comme un gaz parfait ? Si non, quelle serait la pression exercée ? Supposons maintenant que le Xénon se comporte comme un gaz réel.

Quelle serait la pression exercée par ces 131g, dans les mêmes conditions précédentes ?

$$a = 4,194\text{dm}^6\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2} \quad b = 5,105\cdot 10^{-2}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}.$$

Exercice n°2:

Calculer la pression exercée pour 1mole d'éthylène en supposant que ce gaz se comporte:

- 1) Comme un gaz parfait.
- 2) comme un gaz réel ceci dans les conditions suivantes: a) à 273°K dans $22,414\text{dm}^3$.

b) à 1000°K dans 100cm^3 .

On prend:

$$a = 4,471 \text{ dm}^6 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-2} \quad b = 5,714 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Exercice n°3:

L'équation du gaz réel est: $(P + a/V_m^2) \cdot (V_m - b) = nRT$.

Montrer que pour une 1 mol; les constantes critiques. $P_c = a/27b^2$, $V_{m,c} = 3b$ et $T_c = 8a/27Rb$. Calculer Z_c .

Solution1:

La pression exercée ne vaut pas 20 atm.

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

$$\text{avec } n = \frac{131}{131,09} = 0,99 \text{ mol} \Rightarrow$$

$$P = 0,99 \cdot \frac{0,082 \cdot 298}{1} = 24,42 \text{ atm}.$$

Si le Xe se comporte comme gaz réel donc:

$$(P + a/V_m^2) \cdot (V_m - b) = RT \Rightarrow P = [RT/(V_m - b)] - a/V_m^2.$$

Application numérique:

$$P = [0,082 \cdot 298 / (1 - 5,105 \cdot 10^{-2})] - 4,194 = 21,56 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow P = 21,56 \text{ atm}.$$

Solution 2:

1)

a) Ethylène est un gaz parfait :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.0,082.273}{22,414} = 0,998 \text{ atm.}$$

b) Pour gaz parfait

$$P = \frac{1.0,082.1000}{0,1} = 820 \text{ atm.}$$

2)

a) Ethylène est un gaz réel : $P = [RT/(V-b)] - a/V^2$

$$P = \frac{0,082.273}{22,414-0,05714} - \frac{4,194}{(22,414)^2} = 0,992 \text{ atm.}$$

b) $P = \frac{0,082.1000}{0,1-0,05714} - \frac{4,194}{0,1^2} = 1393,318 \text{ atm.}$

Solution 3:

D'après l'équation $P = [RT/(V_m-b)] - a/V_m^2$.

$$\frac{dP}{dV_m} = \frac{-RT}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

Dérivé deuxième à $T = T_c$, $P = P_c$ et $V_m = V_{m,c}$.

$$\frac{(d^2 P)}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

La résolution de ces équations conduits à:

$$V_{m,c} = 3b, P_c = a/3 V_{m,c}^2 = a/27b^2$$

$$T_c = 8P_c V_{m,c}/3R = 8a/27Rb.$$

L'ensemble de ces trois relations suggère que les valeurs P_c ,

$V_{m,c}$ et T_c d'un gaz doivent être reliées par: $P_c \cdot V_{m,c}/RT_c = ($

$$\frac{a}{27b^2} \cdot 3b)/[R \cdot (8a/27Rb)].$$

$P_c \cdot V_{m,c}/RT_c = 0,375$ soit une constante dite Z_c

$$\text{Donc } Z_c = 0,375$$

Chapitre 3 : Premier principe de la thermodynamique

TD n°4

Exercice n°1:

On fait subir à 1 mole de NO (gaz parfait), les transformations suivantes:

- Une transformation isotherme réversible de l'état 1 à l'état 2.
 - Une détente adiabatique réversible de l'état 2 à l'état 3.
 - Un chauffage isobare qui ramène le gaz à l'état initial.
- 1- Calculer V_1 , V_2 , V_3 , T_2 et T_3 sachant que $P_1=2\text{atm}=P_3$, $P_2=10\text{atm}$ et $T_1=300^\circ\text{K}$, et tracer le diagramme $P = f(V)$.
 - 2- Calculer pour chacune des transformations Q , W , ΔU et ΔH .

$$C_V = \frac{3}{2} R \text{ et } C_P = \frac{5}{2} R,$$

$$R = 0,082 \text{ l.atm/K.mol} = 2 \text{ cal/K.mol.}$$

Exercice n°2:

De l'air considère comme gaz parfait à une température $T_1=25^\circ\text{C}$, est détendu de 10atm à 1atm.

L'air qui se trouve dans un cylindre est obturé par un piston mobile son volume initial est de 5l. Déterminez le volume, la température à la fin de la détente, ainsi que le travail (W),

la quantité de chaleur (Q), la variation d'énergie interne (ΔU) et (ΔH); en supposant que la détente est:

a- isotherme réversible b- adiabatique réversible

$$\gamma = 1,4.$$

Exercice n°3:

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur suite à la transformation isotherme de 102g de O_2 de $P_1 = 2 \text{ atm}$ à 5 atm , à la température 23°C dans les deux cas suivants:

a) transformation réversible.

b) transformation irréversible.

Exercice n°4:

Un échantillon de 2 mol d'argon placé dans un cylindre de 5 cm^2 de surface, sur une pression de 5 atm , puits se dilater adiabatiquement en luttant contre une pression extérieur de 1 atm . Au cours de la dilatation le piston est repoussé:

a) de 10 cm .

b) de 100 cm , si la température initiale est 300°K . Quelle est dans chaque cas la température finale ?

$$C_V = 12,48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Solution 1:

1/

- Une détente isotherme de l'état 1 à l'état 2

$$\Rightarrow T_1 = T_2 = 300^\circ\text{K}.$$

On a à l'état 1: $P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = nRT_1/P_1$

$$\text{Application numérique: } V_1 = \frac{1.0,082.300}{2} = 12,3 \text{ l} \Rightarrow$$

$$V_1 = 12,3 \text{ l}.$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{2.12,3}{10} = 2,46 \text{ l} \Rightarrow$$

$$V_2 = 2,46 \text{ l}.$$

- Une détente adiabatique de l'état 2 à l'état 3.

$$\text{Donc on peut écrire } P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \Rightarrow V_3 = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_2$$

$$\text{Application numérique: } V_3 = \left(\frac{10}{2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot (2,46) \text{ avec}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

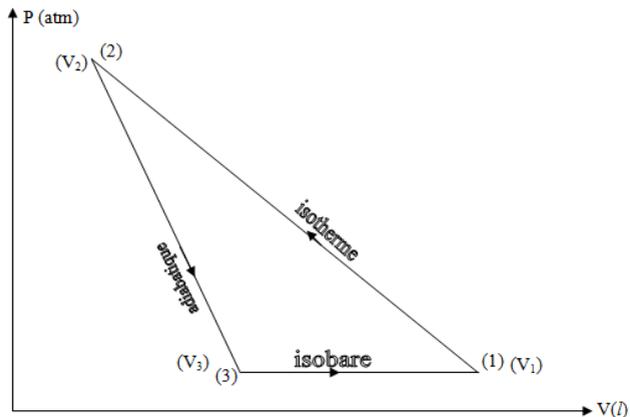
$$V_3 = (5)^{\frac{3}{5}} \cdot (2,46) = 6,46 \text{ l} \Rightarrow V_3 = 6,46 \text{ l}.$$

$$\text{Et nous avons: } T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \cdot T_2$$

Application numérique:

$$T_3 = \left(\frac{2,46}{6,46}\right)^{\frac{5}{3}-1} \cdot (300) = 156,9^\circ\text{K} \Rightarrow T_3 = 156,9^\circ\text{K}.$$

-Le diagramme.



2-Q, W, H et U:

a) de 1 \longrightarrow 2 transformation isotherme: $T_1 = T_2 = 300\text{K}$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,0,082 \cdot 300 \ln \frac{2,46}{12,3} = +39,59 \text{ l} \cdot \text{atm} = 965,61 \text{ cal}$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 0 \Rightarrow Q = -W = -965,61 \text{ cal}$$

$$\text{et } \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = 0$$

b) de 2 \longrightarrow 3 transformation adiabatique réversible:

$$Q = 0 \text{ cal}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W_{ad\ rev} = \frac{1}{\gamma-1}(P_3V_3 - P_2V_2) = \frac{1}{\frac{C_p}{C_v}-1}(2.6,46-10.2,46) \Rightarrow$$

$$W_{ad\ rev} = -17,52\ l.atm = -427,32\ cal$$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W_{ad\ rev} = -427,32\ cal$$

$$\Delta H = \gamma.\Delta U = (5/3)(-427,32) = -712,2\ cal$$

c) de 3 \longrightarrow 1 transformation isobare: $P_1 = P_3 = 2\ atm$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W_{isobare} = -P_1(V_1 - V_3) = -2(12,3 - 6,46) = + -11,68\ l.atm = -248,9\ cal$$

$$\Delta U = nC_v(T_1 - T_3) = 1.(3/2)R.(300-156,9) = 429,3\ cal$$

$$\text{et } \Delta H = nC_p(T_1 - T_3) = 1.(5/3)R.(300-156,9)$$

$$= 715,5\ cal.$$

Solution 2:

a- Transformation réversible isotherme, donc :

$$T_1 = T_2 = 25^\circ C = 298^\circ K.$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

$$\text{Application numérique: } V_2 = \frac{10.5}{1} = 50\ l$$

$$\Rightarrow V_2 = 50\ l.$$

$$T = C^{te} \text{ et } \Delta U = Q + W = nC_v \Delta T = 0 \Rightarrow Q = -W.$$

On calcule W: $dW_{\text{rev}} = -PdV \Rightarrow W_{\text{rev}} = \int -PdV$,

avec $P = \frac{nRT}{V}$ donc:

$$W_{\text{rev}} = \int -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{\text{rev}} = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Application numérique:

$$W_{\text{rev}} = -1.50 \cdot \ln \frac{50}{5} \Rightarrow W_{\text{rev}} = -115,12 \text{ l.atm.}$$

$$Q_{\text{rev}} = -W \Rightarrow Q_{\text{rev}} = +115,12 \text{ l.atm.}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta H = 0.$$

b- Transformation adiabatique réversible:

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = 0, \text{ avec } PV^\gamma = C^{\text{te}} \text{ donc:}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_1 \text{ Application numérique: } V_2 =$$

$$\left(\frac{10}{1} \right)^{\frac{1}{1,4}} \cdot 5$$

$$\Rightarrow V_2 = 25,89 \text{ l.}$$

$$TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \cdot T_1$$

$$\text{Application numérique: } T_2 = \left(\frac{5}{25,89} \right)^{1,4-1} \cdot 298 \Rightarrow$$

$$T_2 = 154,37^\circ \text{K.}$$

- le travail adiabatique: $W_{ad} = \frac{1}{\gamma-1} [P_2V_2 - P_1V_1]$

Application numérique: $W_{ad} = \frac{1}{1,4-1} [1.25,89 - 10.5]$

Donc : $W_{ad} = -60,27 \text{ l.atm.}$

- L'énergie interne :

$$\Delta U = W_{ad} = -60,27 \text{ l.atm.}$$

- L'enthalpie

$$\Delta H = nC_p\Delta T = n\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}R\right)\Delta T = \frac{P_1V_1}{RT_1}\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}R\right)(T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \frac{10.5}{298}\left(\frac{1,4}{1,4-1}\right)(154,37 - 298) = -84,35 \text{ l.atm.}$$

Solution 3:

a) Transformation isotherme réversible:

État (1) \longrightarrow état (2)

$$P_1 = 2 \text{ atm} \qquad P_2 = 5 \text{ atm}$$

$$V_1 = ? \qquad V_2 = ?$$

$$T_1 = 23^\circ + 273 \qquad T_2 = ?$$

Transformation isotherme, donc :

$$T_1 = T_2 = 296^\circ\text{K,}$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Ou } W_{\text{rev}} = -nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Application numérique:

$$W_{\text{rev}} = \frac{-102}{32} \cdot 0,082 \cdot 296 \cdot \ln \frac{2}{5}$$

$$\Rightarrow W_{\text{rev}} = +71 \text{ l.atm.}$$

b) Transformation isotherme irréversible:

$$\begin{aligned} W_{\text{irr}} &= \int_{V_1}^{V_2} -PdV = -P_{\text{ex}} \cdot (V_2 - V_1) \\ &= -P_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = -nRT P_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right). \end{aligned}$$

Application numérique:

$$W_{\text{irr}} = \frac{-102}{32} \cdot 0,082 \cdot 5 \cdot 296 \cdot \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{2} \right) = 116,05 \text{ l.atm.}$$

$$W_{\text{irr}} = 116,05 \text{ l.atm.}$$

Solution 4:

La dilatation est adiabatique et elle s'effectue irréversiblement entre une pression extérieure constante, nous utilisons donc l'équation:

$\Delta U = W (Q = 0) \Rightarrow nC_V \Delta T = -P_{\text{ex}} \Delta V$ donc:

$$\Delta T = -P_{\text{ex}} \cdot \frac{\Delta V}{nC_V} \dots (1).$$

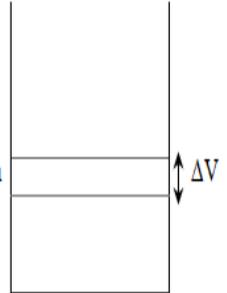
$$P_{\text{ex}} = 1 \text{ atm} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}.$$

a) d'après (1):

$$\Delta T = -1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{(5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 10 \cdot 10^{-2} \text{ m})}{2 \cdot 12,48} \cdot 10 \text{ cm}$$

$$\Delta T = -0,203^\circ \text{K}.$$

$$\longrightarrow T_f = 299,8 \text{K}.$$



b) Comme la variation de la température est proportionnelle à la variation de volume, on obtiendra le résultat de b) un multipliant a) par 100.

Donc : $\Delta T = -20,3^\circ \text{K} \longrightarrow$ ce qui implique $T_f = 279,7 \text{K}$.

Chapitre 4 : Deuxième principe et applications

TD n°5

Exercice n°1:

Calculer la variation d'entropie de 2 moles d'eau chauffées de 127°C à 227°C, la pression initiale étant 1,25 atm et la pression finale 2,50 atm.

$$C_p = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Exercice n°2:

Sous une pression atmosphérique, on mélange 10 Kg d'eau à $T_1=300\text{K}$ avec 1Kg de glace à $T_2=263\text{K}$. Calculer:

- La température finale du mélange.
- La variation d'entropie de ce système.

$$C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 4,2\text{j/g.K}, \quad C_p(\text{H}_2\text{O})_g = 2,1\text{j/g.K},$$

$$L_f = 80\text{cal/g}.$$

Exercice n°3:

On donne ΔH (vaporisation) de $\text{H}_2\text{O} = 9710\text{ cal/mol}$ et l'entropie ΔS de $(\text{H}_2\text{O})_l = 26,03\text{ cal/K.mol}$.

- a) Calculer ΔG pour la réaction de vaporisation de l'eau à température constante et sous une pression de 1 atm.
- b) Quelle température a-t-on au changement de phase liquide à phase vapeur.
- c) à partir de quelle température l'eau bout-elle spontanément ?

Exercice n°4:

Dans un calorimètre adiabatique et sous une pression atmosphérique; on mélange 10g de glace à une température $T_1 = -20^\circ\text{C}$ et 900g d'eau à $T_2 = 1^\circ\text{C}$.

- a) Quelle est la température à l'équilibre?
- b) Calculer la variation de l'énergie interne et de l'entropie pour le système?

$$C_p(\text{glace}) = 0,5\text{cal/g.deg}, C_p(\text{liquide}) = 1\text{cal/g.deg},$$

$$L_f = +80\text{cal/g}.$$

Solution 1:

L'eau entre 127°C et 227°C est considérée comme gaz parfait, donc:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} - \frac{nRT}{T} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Application numérique:

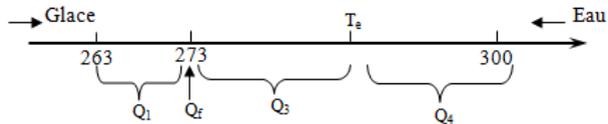
$$\Delta S = 2 \int_{400}^{500} \left(\frac{8,22}{T} + 0,15 \cdot 10^{-3} + 1,34 \cdot 10^{-6} T \right) dT - 2R \ln \frac{2,50}{1,25}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 2 \left[8,22 \ln T + 0,15 \cdot 10^{-3} T + \frac{1,34}{2} \cdot 10^{-6} T^2 \right] - 2 \cdot 2 \cdot \ln 2.$$

$$\Rightarrow \Delta S = 1,04 \text{ cal/degé.}$$

Solution 2:

a)



$$\sum Q = 0 \Rightarrow$$

$$Q_1 = m_g C_g (273 - 263) = 10^3 \cdot 2,1 \cdot (273 - 263) = 21 \cdot 10^3 \text{ j}$$

$$Q_f = m_g L_f = 10^3 \cdot 80 = 80 \cdot 10^3 \text{ cal} = 336 \cdot 10^3 \text{ j}$$

$$Q_3 = m_g \cdot C_l (T_e - 273)$$

$$= 10^3 \cdot 4,2 \cdot (T_e - 273) = (-1146,6 \cdot 10^3 + 4,2 \cdot 10^3 T_e) \text{ j}$$

$$Q_4 = m_l C_l (T_e - 300) = 10^4 \cdot 4,2 \cdot (T_e - 300)$$

$$= (-1260 \cdot 10^4 + 4,2 \cdot 10^4 T_e) \text{ j}$$

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow 21 \cdot 10^3 + 336 \cdot 10^3 - 1146,6 \cdot 10^3 - 1260 \cdot 10^4 +$$

$$(4,2 \cdot 10^3 + 4,2 \cdot 10^4) T_e = 0$$

$$\Rightarrow T_e = 289,81^\circ \text{K} = 16,81^\circ \text{C}.$$

b) La variation d'entropie du système:

La variation de l'entropie sera la somme de toutes les

variations d'entropies: $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ}{T}$.

De 263 à 273:

$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273} \frac{dQ}{T} = \int_{263}^{273} m_g C_p \frac{dT}{T} = 10^3 \cdot 2,1 \cdot \ln \frac{273}{263} = 78,367 \text{ J / K}.$$

$$\text{À } 273: \Delta S_2 = \frac{\Delta H_f}{T} = \frac{80 \cdot 10^3}{273} \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = 293,04 \text{ cal/K} = 1230,77 \text{ j/K}.$$

De 273 à 289,81:

$$\Delta S_3 = 10^3 \cdot 4,2 \cdot \int \frac{dT}{T} = 10^3 \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{289,81}{273} \Rightarrow$$

$$\Delta S_3 = 250,966 \text{ j/K}.$$

De 300 à 289,81:

$$\Delta S_4 = 10^4 \cdot 4,2 \cdot \int \frac{dT}{T} = -10^4 \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{300}{289,81} \Rightarrow$$

$$\Delta S_4 = -1451,39 \text{ j/K}.$$

$$\Delta S_t = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 108,713 \text{ j/K} \Rightarrow$$

$$\Delta S_t = 108,713 \text{ j/K}$$

$\Delta S_t > 0 \Rightarrow$ le système existe.

Solution 3:

a) ΔG (T, P) de la réaction:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 9710 - 26,03 \cdot T_{\text{eau}}$$

b) Le changement de phases



À l'équilibre $\Delta G = 0 \Rightarrow 9710 - 26,03 \cdot T_c = 0 \Rightarrow$

$$T = 373^\circ\text{K} \text{ ou } T = 100^\circ\text{C}$$

c) La réaction d'ébullition est spontanée, quand ΔG de la réaction est négative.

$$\Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow 9710 - 26,03 \cdot T < 0 \Rightarrow$$

$$T > 100^\circ\text{C}.$$

Solution 4:

a) $\sum Q_i = 0$ (voir l'exercice n°02)

$$-20^\circ\text{C} \longrightarrow 0^\circ\text{C} \rightleftharpoons 0^\circ\text{C} \longrightarrow T_e \cdot T_e \longleftarrow 1^\circ\text{C}$$

Donc: $m_s C_s (0 + 20) + m_s L_f + m_s C_e T_e + m_e C_e (T_e - 1) = 0 \Rightarrow$

$$10.0,5.20 + 10.80 + 10.1 \cdot T_e + 900 \cdot T_e - 900 = 0 \Rightarrow$$

$$T_e = 0^\circ\text{C}.$$

b) $\Delta U_1 = \Delta U_{\text{glace}}$
 $\Delta U_2 = \Delta U_{\text{liquide}}$ } La transformation se fait dans un colorimètre adiabatique ΔU_1 donnée au système est égale en valeur absolue à ΔU_2 donc $\Delta U_{\text{totale}} = 0$.

$$\Delta S_{\text{glace}} = \int_{T_0}^{T_e} \frac{mC_p dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} = 0,5 \cdot 10 \cdot \ln \frac{273}{253} + \frac{10 \cdot 80}{273}$$

$$\Delta S_{\text{liquide}} = \int_{T_0}^{T_e} \frac{mC_p dT}{T} = 900 \cdot \ln \frac{273}{274}$$

$$\text{Et } \Delta S_t = \Delta S_{\text{glace}} + \Delta S_{\text{liquide}} = 3,3 - 3,3 = 0.$$

Remarque : la transformation se fait d'une manière

adiabatique: $Q_t = 0$ et $\Delta S_t = \frac{\Delta Q_t}{T} = 0$.

Chapitre 5 : Loi et Cycle de Hess (thermochimie)

TD n°6

Exercice n°1 :

Détermine ΔH_r l'énergie de cette réaction :



Connaissant les énergies des réactions suivantes:

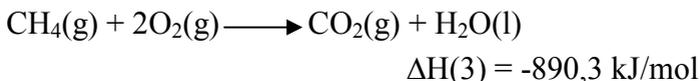


Exercice n°2 :

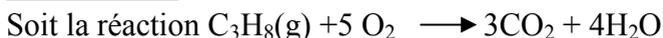
Calculer l'enthalpie de la réaction suivante :



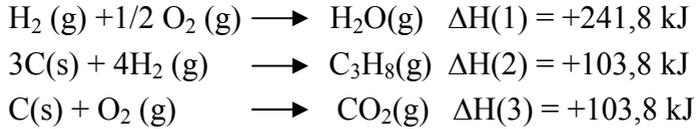
Connaissant les changements d'enthalpies pour les combustions du carbone, du dihydrogène et du méthane.



Exercice n°3 :



Déterminer la chaleur molaire de combustion du propane, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, en utilisant les équations thermochimiques suivantes :



Exercice n°4:

On réalise la réaction suivante:



$$\Delta H_r^0 = -333,8 \text{ kJ à } 298^\circ\text{K}.$$

1- Calculer l'enthalpie standard de formation du chloroforme CHCl_3 à 298 K.

On donne l'enthalpie standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4)_\text{g} = -74,9 \qquad \Delta H_f^0(\text{HCl})_\text{g} = -92,3.$$

2- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298K.

On donne l'enthalpie libre standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta G_f^0(\text{CHCl}_3)_\text{l} = -71,6 \qquad \Delta G_f^0(\text{CH}_4)_\text{g} = -50,8$$

$$\Delta G_f^0(\text{HCl})_\text{g} = -95,3.$$

3- Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298K.

4- Soit la réaction (2) suivante effectuée à 298K.



Cette réaction dégage 302,3 kJ. Et son enthalpie libre ΔG_2^0 est de -302,1 kJ.

a- Laquelle des réactions (1) ou (2) est la plus favorable? Pourquoi?

b- Calculer l'énergie interne de la réaction (1) à 359,2K.

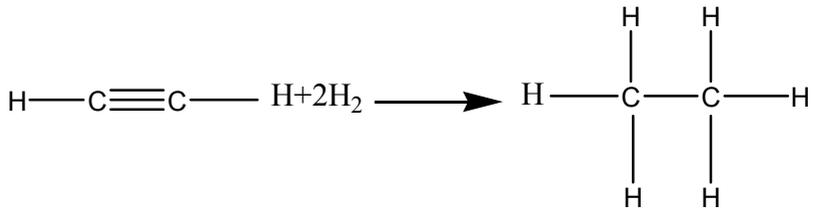
On donne: C_p en J/K.mol

$C_p(\text{CH}_4)_g = 35,7$; $C_p(\text{CH}_4)_g = 35,7$ $C_p(\text{CHCl}_3)_l = 112,2$

$C_p(\text{Cl}_2)_g = 33,9$ et $C_p(\text{HCl})_g = 29,1$.

Exercice n°5:

a) Calculer ΔH de la réaction suivante:

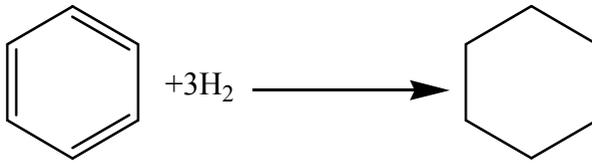


Sachant que:

$\Delta H(\text{C}-\text{C}) = -83,1\text{Kcal/mol}$ $\Delta H(\text{C}-\text{H}) = -98,8\text{Kcal/mol}$

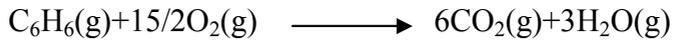
$\Delta H(\text{C}=\text{C}) = -194\text{Kcal/mol}$ $\Delta H(\text{H}-\text{H}) = -104\text{Kcal/mol}$.

b) En utilisant les données précédentes, calculer ΔH de la réaction suivante:



$$\Delta H (\text{C}=\text{C}) = -147 \text{Kcal/mol}$$

c) la réaction de combustion du benzène libère 3300kJ/mol suivant la réaction:



Calculer l'énergie de liaison $\Delta H(\text{C}=\text{C})$. On donne les énergies suivantes:

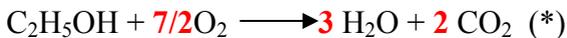
$$\Delta H(\text{C}=\text{O}) = -799,3 \text{Kj/mol} \quad \Delta H(\text{C}-\text{C}) = -347,4 \text{Kj/mol}$$

$$\Delta H(\text{O}=\text{O}) = -498 \text{Kj/mol} \quad \Delta H(\text{C}-\text{H}) = -414,3 \text{Kj/mol}$$

$$\Delta H(\text{O}-\text{H}) = -462,9 \text{Kj/mol}$$

Comparer la valeur obtenue à celle généralement donnée égale à $-615,2 \text{Kj/mol}$. Justifier.

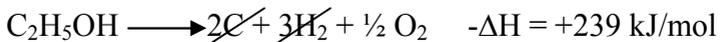
Solution 1:



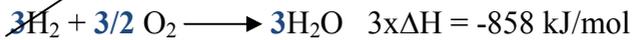
Multipliant la réaction (1) par 2 :



Inversant la réaction (2).



Multipliant la réaction (3) par 3.



On fait la somme:



$$\Delta H_r = 2x \Delta H(1) - \Delta H(2) + 3x \Delta H(3) = -1406 \text{ kJ/mol}$$

Solution 2 :

Multipliant la réaction (2) par 2.

Inversant la réaction (3).

On fait la somme :

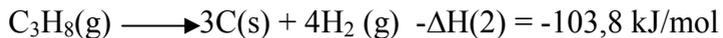
$$\begin{aligned} \Delta H(1) + 2x \Delta H(2) - \Delta H(3) &= -393,5 + 2(-285,8) + 890,3 \\ &= -74,8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Solution 3:

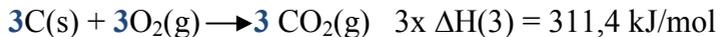
Multipliant la réaction (1) par 4.



Inversant la réaction (2).



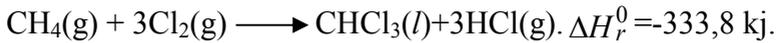
Multipliant la réaction (3) par 3.



On fait la somme:

$$4. \Delta H(1) - \Delta H(2) + 3. \Delta H(3) = +1174,8 \text{ kJ}$$

Solution 4:



D'après la loi de Hess:

1/

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{CHCl}_3)_l + 3 \Delta H_f^0(\text{HCl})_g - 3 \Delta H_f^0(\text{Cl}_2)_g - \Delta H_f^0(\text{CH}_4)_g \Rightarrow$$

$$\Delta H_f^0(\text{CHCl}_3)_l = \Delta H_r^0 - 3 \Delta H_f^0(\text{HCl})_g + \Delta H_f^0(\text{CH}_4)_g$$

$$\text{avec } 3 \Delta H_f^0(\text{Cl}_2)_g = 0.$$

Application numérique:

$$\Delta H_f^0(\text{CHCl}_3)_l = -333,8 - 3 \cdot (-92,3) + (-74,9) = -131,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$2/ \Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(\text{CHCl}_3)_l + 3 \Delta G_f^0(\text{HCl})_g - \Delta G_f^0(\text{CH}_4)_g.$$

Application numérique:

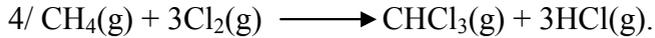
$$\Delta G_r^0 = -71,6 + 3 \cdot (-95,3) - (-50,8) = -306,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

3/ L'entropie est:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \Rightarrow \Delta S_r^0 = \frac{\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0}{T}.$$

Application numérique:

$$\Delta S_r^0 = \frac{-333,8 - (-306,7)}{298} = -0,091 \text{ kJ/K} \Rightarrow \Delta S_r^0 = -91 \text{ J/K.}$$



La réaction dégage une énergie de 302,3 $\Rightarrow \Delta H_r^0 = -302,3 \text{ kJ}$

$$\text{et } \Delta G_r^0 = -302,1 \text{ kJ}.$$

a) La réaction favorisée est celle pour la quelle ΔG_r^0 est la plus faible.

$\Delta G_r^0(1) < \Delta G_r^0(2)$ donc la réaction (1) est favorisée thermodynamiquement.

$$\text{b) } \Delta H_r^0 = \Delta U_r^0 + \Delta nRT \Rightarrow \Delta U_r^0 = \Delta H_r^0 - \Delta nRT$$

$$\text{et } \Delta n = 3 - (3+1) = -1$$

$$\text{Donc } \Delta U_r(359,2) = \Delta H_r(359,2) - (-1)(8,32 \cdot 10^{-3})(359,2)$$

D'après la loi de Kirchhoff:

$$\Delta H_r^0(359,2) =$$

$$\Delta H_r^0(298) + \int_{T_1}^{T_2} (\sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})) dT.$$

$$\Delta H_r^0(359,2) = \Delta H_r^0(T_1) + [(C_p(\text{CHCl}_3)_l + 3C_p(\text{HCl})_g) - (C_p(\text{CH}_4)_g + 3C_p(\text{Cl}_2)_g)]. [T_2 - T_1].$$

$$\Delta H_r^0(359,2) =$$

$$-333,8 + [(112,2 + 3 \cdot 29,1) - (35,7 + 3 \cdot 33,9)] \cdot 10^{-3} \cdot [359,2 - 298].$$

$$\Delta H_r^0(T_2) = -330 \text{ kJ}.$$

$$\text{Donc } \Delta U_r(359.2) = -330 - (-1)(8.314 \cdot 10^{-3})(359.2)$$

$$\Delta U_r(359.2) = -328.02 \text{ kJ}$$

Solution 5:

$$\text{a) } \Delta H_r = \Delta H(\text{produits}) - \Delta H(\text{réactifs}) =$$

$$[6\Delta H(\text{C-H}) + \Delta H(\text{C-C})] - [2\Delta H(\text{H-H}) + 2\Delta H(\text{C-H}) + \Delta H(\text{C=C})]$$

$$\Delta H_r = 4\Delta H(\text{C-H}) + \Delta H(\text{C-C}) - 2\Delta H(\text{H-H}) - \Delta H(\text{C=C}) =$$

$$4(-98,8) - 83,1 + 2 \cdot 104 + 194$$

$$\Delta H_r = -76,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{b) } \Delta H_r = [6\Delta H(\text{C-C}) + 12\Delta H(\text{C-H})] - [3\Delta H(\text{H-H}) + 6\Delta H(\text{C-H}) + 3\Delta H(\text{C-C}) + 3\Delta H(\text{C=C})]$$

$$\Delta H_r = 3\Delta H(\text{C-C}) + 6\Delta H(\text{C-H}) - 3\Delta H(\text{H-H}) - 3\Delta H(\text{C=C})$$

$$= 3(-83,1) + 6(-98,8) - 3(-104) - 3(-147)$$

$$\Delta H_r = -89,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{c) } \Delta H_r = 6[2\Delta H(\text{C=O})] + 3[2\Delta H(\text{O-H})] - [15/2\Delta H(\text{O=O}) + 3\Delta H(\text{C=C}) + 3\Delta H(\text{C-C}) + 6\Delta H(\text{C-H})]$$

$$\Delta H_r = 12\Delta H(\text{C=O}) + 6\Delta H(\text{O-H}) - 15/2\Delta H(\text{O=O}) - 3\Delta H(\text{C=C}) - 3\Delta H(\text{C-C}) - 6\Delta H(\text{C-H})$$

$$\Delta H_r = 12(-799,3) + 6(-462,9) - 15/2(-498) - 3\Delta H(\text{C=C}) - 3(-347,4) - 6(-414,3)$$

La combustion libère 3300Kj/mol, donc cette valeur sera négative $\Delta H_r = -3300\text{Kj/mol}$.

$$\frac{12(-799,3) + 6(-462,9) - 15/2(-498) - (-3300) - 3(-347,4) - 6(-414,3)}{3}$$
$$\Delta H(C=C) = -602\text{kJ/mol}$$

La différence entre la valeur calculée et la valeur donnée est de 13,2Kj/mol, qui revient à l'énergie de résonance du benzène qui n'a pas été prise en considération.