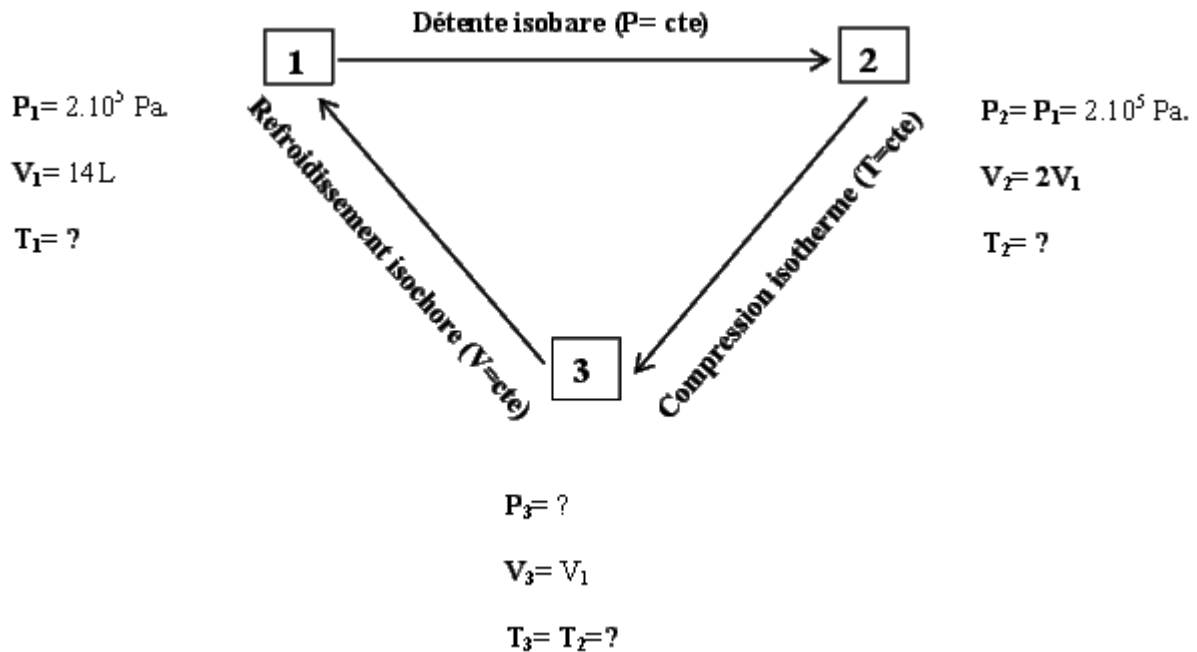


Solutions de la série N°3 (Thermodynamique)

Exercice N°1

Solution



1- A quelle température s'effectue la compression isotherme ?

On applique la loi des gaz parfait : $P_2 \times V_2 = n \times R \times T_2$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{P_2 \times V_2}{n \times R}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{P_1 \times 2V_1}{n \times R}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_2 = 2 T_1}$$

On a

$$P_1 \times V_1 = n \times R \times T_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 \times V_1}{n \times R}$$

Application numérique

$$T_1 = \frac{2.10^5 \times 14 \times 10^{-3}}{1 \times 8,314}$$

$$T_1 = 336,78 \text{ K}$$

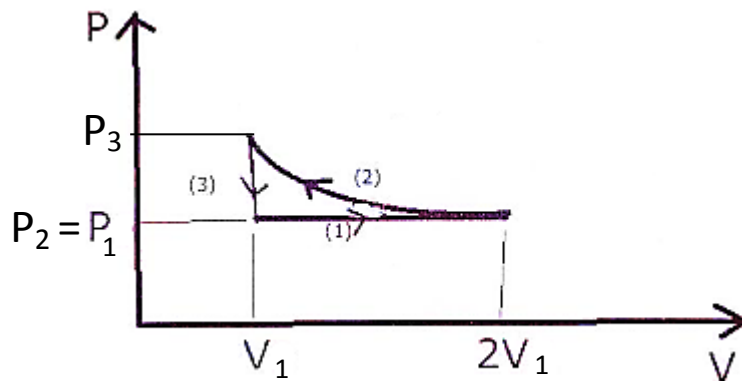
Donc

$$T_2 = 2 T_1 = 2 \times 336,78 \Rightarrow T_2 = 673,56 \text{ K}$$

- En déduire la pression maximale atteinte.

On peut dire que la pression maximale est $2P_1 = P_3$

2- Le cycle des transformations dans le diagramme (P,V)



3-

*Au premier temps on va calculer Cp et Cv

$$\text{On a } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4 \dots \dots 1$$

$$C_p - C_v = 8,314 \dots \dots 2$$

Donc $C_p = C_v \times 1,4$ On va remplacer Cp dans 2

$$C_v \times 1,4 - C_v = 8,314 \Rightarrow C_v = 20,78 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p = 29,09 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

A) Au cours de la détente isobare 1-2 on a :

$$* W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_1 (V_2 - V_1) = -P_1 (2V_1 - V_1) = -P_1 V_1 = -2800 \text{ J}$$

$$Q_1 = C_p (T_2 - T_1) = C_p (2T_1 - T_1) = 29,09 \times 336,78 = 9800 \text{ J}$$

B) Au cours de la compression isotherme 2-3 on a :

$$* W_2 = - \int_{V_2}^{V_3} P dV = -nR T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = -nR 2T_1 \ln \frac{V_1}{2V_1}$$

$$= 1 \times 8,314 \times 2 \times 336,78 \ln 2 = 3881,61 \text{ J}$$

$$* Q_2 = -W_2 = nR T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = -3881,61 \text{ J}$$

C) Au cours du refroidissement isochore 3-1 on a :

$$* W_3 = - \int_{V_3}^{V_1} P dV = 0 J \text{ (à volume constant)}$$

$$* Q_3 = C_v(T_1 - T_3) = C_v(T_1 - 2T_1)$$

$$= 20,78 \times (-T_1)$$

$$= -20,78 \times 336,78 = -7000J$$

Transformation	W en J	Q en J	$\Delta U = W+Q$ en J
Isobare	-2800	9800	7000
Isotherme	3881,61	-3881,61	0
Isochore	0	-7000	-7000
totale	1081,61	- 1081,61	0

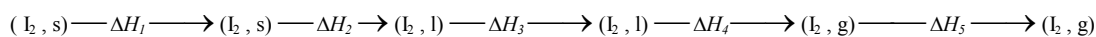
Au cours du cycle :

- Le bilan mécanique du cycle est donc : $W_{tot} = W_1 + W_2 + W_3 = 1081,61 J / mole.$
- La quantité de chaleur échangée est donc : $Q_{tot} = - W_{tot} = - 1081,61 J / mole$
- La variation de l'énergie interne est nulle car c'est une fonction d'état.
- W est positif, Q est négatif ; par conséquent, le système a reçu un travail qu'il a intégralement restitué au milieu extérieur sous forme de chaleur.

Exercice N°2

Solution

La variation d'enthalpie lorsque une mole d'iode passe de 300K à 500K sous la pression d'une atmosphère.



T₁= 300K

387K

387K

457K

457K

T₄=500K

- L'enthalpie d'échauffement d'iode solide est :

$$\Delta H_1^0 = \int_{300}^{387} n C_p(I_2, s) dT = n C_p(I_2, s) (387 - 300) = 1 \times 5,4 \times (387 - 300) = 469,8 \text{ cal}$$

$$\Delta H_1^0 = 0,4698 \text{ Kcal}$$

- L'enthalpie de fusion est :

$$\Delta H_2^0 = n \Delta H_{fusion}^0(I_2, s) = 3,74 \text{ Kcal}$$

- L'enthalpie d'échauffement d'iode liquide est :

$$\Delta H_3^0 = \int_{387}^{457} n C_p(I_2, l) dT = n C_p(I_2, l) (457 - 387) = 1 \times 19,5 \times (457 - 387) = 1,365 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_3^0 = 1,365 \text{ Kcal}$$

- L'enthalpie de vaporisation est :

$$\Delta H_4^0 = n \Delta H_{\text{vaporisation}}^0(I_2, l) = 6,10 \text{ Kcal}$$

- L'enthalpie d'échauffement d'iode gazeux est :

$$\Delta H_1^0 = \int_{457}^{500} n C_p(I_2, g) dT = n C_p(I_2, g) (500 - 457) = 1 \times 9 \times (500 - 457) = 0,387 \text{ Kcal}$$

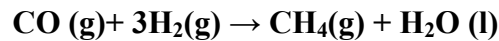
La variation de l'enthalpie de transformation entre de l'iode de l'état initial à l'état final est :

$$\Delta H_{\text{tot}}^0 = \sum \Delta H_i^0 = 12,062 \text{ Kcal}$$

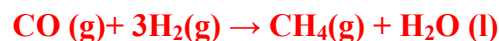
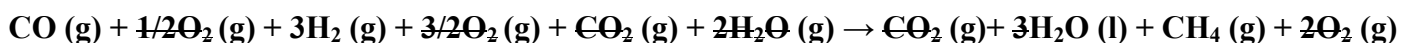
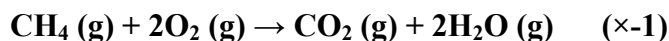
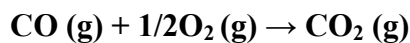
Exercice N°3

Solution

1- Calculer l'enthalpie standard ΔH°_r , 298K de la réaction suivante :



On peut calculer l'enthalpie de cette réaction a partir des reaction données :



Donc pour calculer $\Delta H^{\circ}_r, 298K$ on va faire la même chose pour les enthalpies des réactions c'est-à-dire :

$$\Delta H^{\circ}_r, 298K = \Delta H^{\circ}_r, 298K(1) + 3 \times \Delta H^{\circ}_r, 298K(2) + (-1) \times \Delta H^{\circ}_r, 298K(3)$$

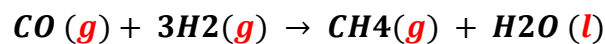
$$\Delta H^{\circ}_r, 298K = -283 + 3 \times -241, 8 + (-1) \times -803, 2 = -205, 2 \text{ kJ}$$

a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^{\circ}_r, 298K$ de la même réaction

$$\Delta H^{\circ}_r, 298K = \Delta U^{\circ}_r, 298K + RT(\Delta n)_{\text{gaz}}$$

$$\Rightarrow \Delta U^{\circ}_r, 298K = \Delta H^{\circ}_r, 298K - RT(\Delta n)_{\text{gaz}}$$

$$(\Delta n)_{\text{gaz}} = \sum n_{\text{produits(gaz)}} - \sum n_{\text{réactifs(gaz)}}$$



$$(\Delta n)_{\text{gaz}} = n_{CH_4} - [n_{CO} + n_{H_2}] = 1 - [1 + 3] = -3 \text{ mol}$$

$$\text{Donc: } \Delta U^{\circ}_r, 298K = -205, 2 - 8, 314 \times 10^{-3} \times 298(-3)$$

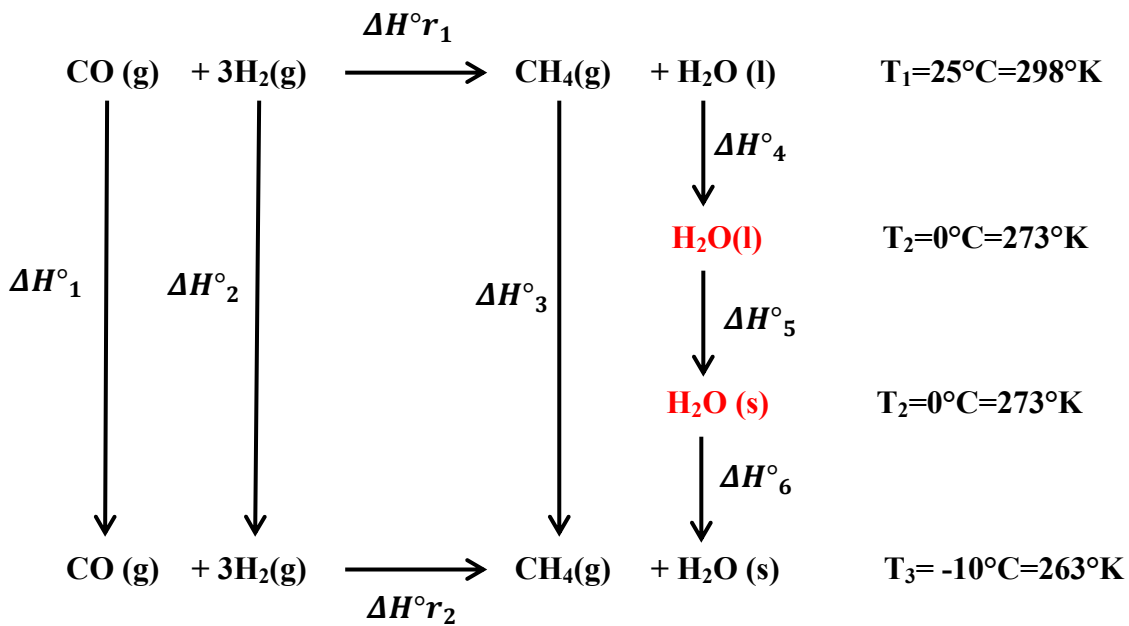
$$\Rightarrow \Delta U^{\circ}_r, 298K = -197, 76 \text{ kJ}$$

b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

Cette réaction est **exothermique** parce que $\Delta H^{\circ}_r, 298K = -205, 2 \text{ kJ} < 0$

c) Calculer l'enthalpie standard de la même réaction a une température de $-10^{\circ}C$

Pour calculer ΔH°_r a $-10^{\circ}C$ on va utiliser le cycle de **Kirchhoff**



Pour un cycle $\sum \Delta H^{\circ} = 0$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}r_2 - \Delta H^{\circ}_6 - \Delta H^{\circ}_5 - \Delta H^{\circ}_4 - \Delta H^{\circ}r_1 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}r_2 = \Delta H^{\circ}_6 + \Delta H^{\circ}_5 + \Delta H^{\circ}_4 + \Delta H^{\circ}r_1 - \Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2$$

On a :

$$\Delta H^{\circ} = n \times C_p \times (T_f - T_i) \qquad \text{et} \qquad 1\text{cal} = 4,184 \text{joule}$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = 1 \times C_p_{(\text{CO})} \times (T_3 - T_1) = 1 \times 11,2 \times (263 - 298) = -392 \text{ cal}$$

$$\Delta H^{\circ}_2 = 3 \times C_p_{(\text{H}_2)} \times (T_3 - T_1) = 3 \times 9,2 \times (263 - 298) = -966 \text{ cal}$$

$$\Delta H^{\circ}_3 = 1 \times C_p_{(\text{CH}_4)} \times (T_3 - T_1) = 1 \times 13,2 \times (263 - 298) = -462 \text{ cal}$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 1 \times C_p_{(\text{H}_2\text{O})l} \times (T_2 - T_1) = 1 \times 18 \times (273 - 298) = -450 \text{ cal}$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = 1 \times \Delta H^{\circ}_{\text{solidification}} = -1 \times \Delta H^{\circ}_{\text{fusion}} = -6,056 \text{ kJ} = 1448,8 \text{ cal}$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = 1 \times C_p_{(\text{H}_2\text{O})s} \times (T_3 - T_2) = 1 \times 9 \times (263 - 273) = -90 \text{ cal}$$

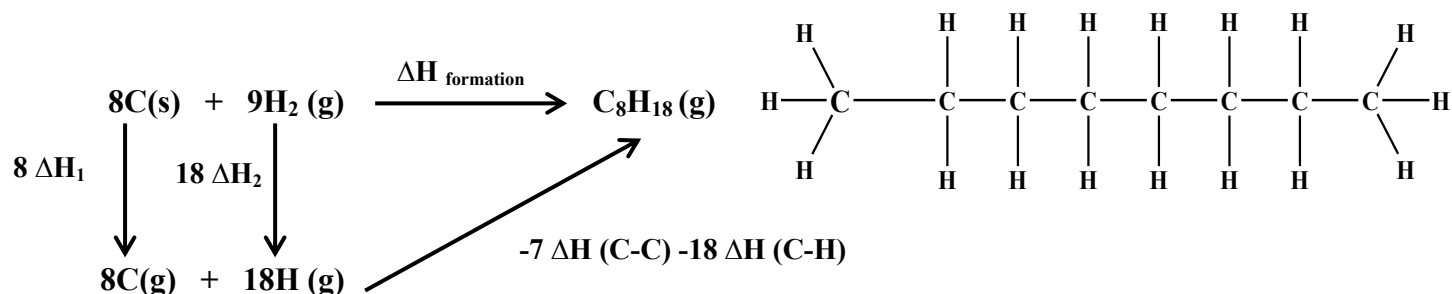
Donc :

$$\Delta H^{\circ}r_2 = -1298 \text{ cal}$$

Exercice N°4

Solution

1- Quelle est l'enthalpie standard de formation de l'octane gazeux à 298 K.



- $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{sublimation}} = \Delta H_{\text{formation}}$
- $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{f}}(\text{H})$

Pour un cycle : $\sum \Delta H = 0$

$$8\Delta H_1 + 18\Delta H_2 - 7\Delta H(\text{C-C}) - 18\Delta H(\text{C-H}) - \Delta H_{\text{formation}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{formation}} = 8\Delta H_1 + 18\Delta H_2 - 7\Delta H(\text{C-C}) - 18\Delta H(\text{C-H})$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{formation}} = 8 \times 716,7 + 18 \times 218 - 7 \times 345 - 18 \times 415$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{formation}} = -227,4 \text{ kJ/mol.}$$

2- Quelle est l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète de l'octane.



A partir de la loi de Hess On a:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{\text{f}}(\text{produits}) - \sum \Delta H_{\text{f}}(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^\circ \text{ comb} = 9\Delta H_{\text{f}}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 8\Delta H_{\text{f}}^\circ \text{CO}_2(\text{g}) - \Delta H_{\text{f}}^\circ \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$$

$$\Delta H_{\text{f}}^\circ (\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ corps pur simple}$$

$$\Delta H_r^\circ \text{ comb} = 9 \times (-241,83) + 8 \times (-393,5) + 227,4 = -5097 \text{ kJ/mol.}$$

Exercice N° 5

Solution

1- Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant les réactions de dissociation des composés NO₂ (g) et CaCO₃ (s) selon les schémas réactionnels suivants :

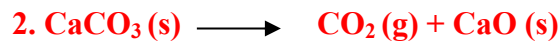


On applique la loi de Hess :

$$\Delta S^{\circ r} = \sum n_i S^{\circ}_{\text{produits}} - \sum n_j S^{\circ}_{\text{réactifs}}$$
$$\Delta S^{\circ r}(\text{NO}_2, \text{g}) = \Delta S^{\circ f}(\text{NO}_2, \text{g})$$

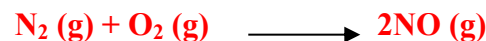
Donc

$$\Delta S^{\circ f}(\text{NO}_2, \text{g}) = \left[S^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) \right] - S^{\circ}(\text{NO}_2, \text{g})$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{NO}_2, \text{g}) = \left[S^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) \right] - \Delta S^{\circ f}(\text{NO}_2, \text{g})$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{NO}_2, \text{g}) = 49 + \frac{1}{2} \times 45,77 - (-14,35)$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{NO}_2, \text{g}) = -86,23 \text{ u. e}$$



$$\Delta S^{\circ r}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = [S^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + S^{\circ}(\text{CaO}, \text{s})] - S^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s})$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = [S^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + S^{\circ}(\text{CaO}, \text{s})] - \Delta S^{\circ r}(\text{CaCO}_3, \text{s})$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 51,1 + 9,5 + 22,2$$
$$\Rightarrow S^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 38,4 \text{ u. e}$$

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



On a :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \times \Delta S^{\circ}$$

Donc

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}r &= 2 S^{\circ}(NO) - [S^{\circ}(N_2) + S^{\circ}(O_2)] \\ \Rightarrow \Delta S^{\circ}r &= 2 \times 50,34 - [45,77 + 49] \\ \Rightarrow \Delta S^{\circ}r &= 5,91 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Et on a

$$\Delta H^{\circ}r(NO, g) = \Delta H^{\circ}f(NO, g) = 21,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta Gr^{\circ} = \Delta Hr^{\circ} - T \times \Delta Sr^{\circ}$$

$$\Delta Gr^{\circ} = 21,6 - 298 \times 5,91$$

$$\Delta Gr^{\circ} = 1,983 \times 10^4 \text{ cal/mol}$$

Dr. KAABI Ilhem