

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique - Algérie

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي - الجزائر

École Préparatoire en Sciences et Techniques

Tlemcen



DÉPARTEMENT DE CHIMIE

<i>Polycopié des</i>	<i>Exercices Corrigés de Thermodynamique</i>

Présenté par:

Dr. ATTAR Tarik

2015 - 2016

Sommaire

Avant-propos

Symboles et abréviations utilisés

Partie I : Exercices 01

Partie II : Solutions détaillées des exercices 16

Références 46

AVANT-PROPOS

L'introduction de cet ouvrage intitulé "**Exercices Corrigés de Thermodynamique**" a pour objectif de mettre à disposition des étudiants des Écoles Préparatoires en Sciences et Techniques un outil essentiel pour acquérir une méthodologie rigoureuse dans la résolution des problèmes de thermodynamique. Les exercices proposés sont des applications directes du cours visant à approfondir les connaissances des étudiants et à les initier à la résolution de problèmes pratiques en thermodynamique du module "Chimie 2".

Ce polycopié est structuré en deux parties :

- La première partie comprend des exercices couvrant des concepts généraux, notamment les gaz parfaits, les deux premiers principes de la thermodynamique, l'entropie molaire standard de formation, l'entropie molaire standard absolue, l'entropie de réaction, ainsi que l'enthalpie et l'énergie libre.
- La seconde partie est dédiée aux solutions détaillées des exercices proposés.

Nous espérons sincèrement que ce polycopié sera d'une grande utilité pour les étudiants, en leur permettant d'acquérir des bases solides en thermodynamique.

Dr. ATTAR Tarik

Symboles et abréviations utilisés

<i>Symboles</i>	<i>Unités</i>	<i>Définitions</i>
G	J	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs
F	J	Énergie libre
H	J	Enthalpie
M	g.mol^{-1}	Masse molaire
N_A	mol^{-1}	Constante d'Avogadro ($= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
Q	J	Quantité de chaleur
W	J	Travail
R	$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Constante molaire des gaz ($= 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
S	J.K^{-1}	Entropie
T	K	Température thermodynamique
U	J	Énergie interne
V	m^3	Volume
C_v	$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité thermique molaire à volume constant
C_p	$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité thermique molaire à pression constante
N	Mol	Quantité de matière
P	Pa	Pression
P_i		Pression Partielle
g_i		Fraction gravimétrique
x_i		Fraction molaire
η		Rendement
γ		Rapport des capacités thermiques

Liste des Indices

<i>fus</i>	Fusion
<i>F</i>	Formation
<i>dis</i>	Dissociation
<i>sub</i>	Sublimation
<i>Comb</i>	Combustion
<i>vap</i>	Vaporisation
298	à 298K

Exercices

Exercice 01 :

1- Parmi les énoncés ci-dessous, lesquels sont des propriétés chimiques et lesquels sont des propriétés physiques :

- L'eau s'évapore à 100 °C.
- Le dihydrogène est le gaz le moins dense.
- L'oxydation du fer donne la rouille.
- Le potassium est un métal malléable.
- Au cours de la digestion, l'amidon est transformé en glucose.
- Le diamant est la plus dur des substances naturelles.
- Le phosphore brûle dans l'air.
- Le cuivre peut être tréfilé (étiré sous forme de fil).
- Le bois flotte sur l'eau.
- Le mercure est un métal liquide à température ambiante.
- Le sucre se caramélise lorsqu'il est chauffé.
- La combustion du méthane produit du dioxyde de carbone et de l'eau.
- - La dissolution de sel de table dans l'eau produit une solution saline.

2- Les grandeurs suivantes sont-elles intensives ou extensives ?

- Température ; -Densité ; - Énergie ; - Quantité de matière ; - Masse volumique ; - Longueur ; - Pression ; - Masse ; - Enthalpie ; - Concentration ; - Entropie ; - Volume ; - Vitesse.

Exercice 02 :

Classifiez les systèmes décrits ci-dessous comme étant des systèmes fermés ou des systèmes ouverts :

- a- La matière solide d'une bougie.
- b- Un moteur à explosion en fonctionnement.
- c- Un ballon de soccer gonflé.
- d- Un réveil matin en fonctionnement.
- e- Un aquarium avec un couvercle.
- f- L'eau liquide qui bout dans une casserole.
- g- un moteur électrique en fonctionnement.

Exercice 03 :

a) Quelles sont les conditions normales de pression et de température (CNTP) ?

b) Quelles sont les conditions standards de pression et de température (CSTP) ?

Exercice 04 :

Donner les dimensions de la constante des gaz parfaits (R) et déterminer sa valeur lorsqu'elle est exprimée dans les unités suivantes :

1- en L.atm.mol⁻¹.K⁻¹

2- en J.mol⁻¹.K⁻¹

3- en L.mm de Hg .mol⁻¹.K⁻¹

4- en cal.mol⁻¹.K⁻¹

Exercice 05 :

Déterminez la densité de l'air sous une pression de 460 mm de mercure (Hg) à une température de -36 °C.

Exercice 06 :

Quel est le volume et la masse occupés par 1,5 moles de dioxygène (O₂) dans les conditions normales de température et de pression ?

Exercice 07 :

Une mole de CO₂ occupe un volume de 5,75 L à une pression de 5 10⁵ Pa. Quelle est la température en utilisant la constante des gaz parfaits R = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Exercice 08 :

Une masse m de gaz parfait occupe le volume de 150 cm³ sous une pression de 730 mmHg à 27 °C. Calculez son volume dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Exercice 09 :

Sous une pression de 1,3 atm et à 30°C, un gaz occupe un volume de 11,2 L. Déterminez le nombre de moles de ce gaz ?

Exercice 10 :

Un récipient contient un gaz dont la pression est de 1,1 10⁵ Pa et la température de 50°C. Le gaz est refroidi à volume constant jusqu'à la température de 10°C.

1- Quel est alors la pression du gaz ?

2- Quel est la quantité de matière du gaz si son volume est de 2 L ?

Exercice 11 :

Un pneu est gonflé à la température de 22,0 °C sous la pression de 1,7 atm. Son volume intérieur, supposé constant, est de 28,5 L.

1) Quelle quantité d'air contient-il ?

2) Après avoir roulé pendant un certain temps, une vérification de la pression est effectuée, et la pression est alors de 1,9 atm. Quelle est la température de l'air enfermé dans le pneu ?

Exprimez le résultat dans l'échelle de température usuelle.

Exercice 12 :

Ton pneu de bicyclette peut contenir 2,7 L d'air à une pression de 375 kPa. Tu te prépares à gonfler ton pneu fraîchement réparé à l'aide d'une petite pompe manuelle. Le volume d'air que peut contenir le piston de la pompe à 101 kPa est d'environ 0,1 L. Combien de coups de pompe seront nécessaires pour gonfler ton pneu ?

Exercice 13 :

Un élève gonfle un ballon de soccer avec de l'hélium sous pression. Après avoir fait entrer 2,75 moles de He dans le ballon, à une température de 25 °C, la pression dans le ballon est de 142 kPa. Quelle sera la pression dans le ballon lorsqu'il aura fait entrer 1,50 moles supplémentaires à une température de 0 °C ? On suppose que la variation du volume est négligeable.

Exercice 14 :

On considère le dihydrogène comme un gaz parfait.

1) Calculez la masse volumique du dihydrogène dans les conditions suivantes ($T = 25\text{ °C}$ et $P = 1\text{ atm}$), sachant que la masse atomique molaire de l'hydrogène vaut 1 g.mol^{-1} . Donnez le résultat en g.L^{-1} puis en kg.m^{-3} .

2) Calculez la masse volumique du dihydrogène dans les conditions suivantes : $P = 2,5\text{ atm}$ et $T = 200\text{ °C}$.

Exercice 15 :

Une bouteille d'oxygène utilisée dans un atelier est un récipient en acier dont le volume est sensiblement constant ($V=100\text{ L}$) et qui contient du dioxygène (O_2). La pression du gaz contenu dans la bouteille est mesurée à l'aide d'un manomètre.

1) Dans un premier état, la pression vaut $P_1=1,75\ 10^5\text{ Pa}$, et la température état $T_1=25\text{ °C}$. Quelle serait la pression si la bouteille était transportée dans un pays tropical où la température atteint $T_2= 47\text{ °C}$?

2) Même question, si la bouteille était amenée au pôle nord, où la température est $T_3= -53\text{ °C}$.

3) Calculez le nombre de moles de dioxygène dans la bouteille. En déduisez la masse de dioxygène contenue dans la bouteille.

4) Après utilisation, la pression dans la bouteille s'établit à $P_4 = 0,80\ 10^5\text{ Pa}$, la température étant maintenant $T_4 = 20\text{ °C}$. Calculez la masse du dioxygène qui a été utilisée.

Exercice 16 :

Quelles sont les pressions partielles de l'oxygène au niveau de la mer et à une altitude de 5000 mètres où la pression de l'air est de 0,57 atm ?

Exercice 17 :

Deux récipients, A et B, sont respectivement remplis d'oxygène (O₂) et d'azote (N₂) à 25 °C et sont connectés par un robinet.

		Volume (L)	Pression (atm)
A	O ₂	1,20	1,00
B	N ₂	2,50	0,50

Le robinet est ouvert, est les deux gaz se mélangent. Calculez :

- 1) La pression totale.
- 2) La fraction molaire d'O₂ dans le mélange final.
- 3) La pression partielle de chaque gaz.

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

Exercice 18 :

On réalise un mélange des gaz hydrogène (H₂) et d'oxygène (O₂) dans les conditions suivantes :

	Volume (L)	Pression (atm)	Température (°C)
O ₂	3,70	2,90	50
H ₂	5,30	4,25	9
Mélange	7	4,72	21

- 1) Calculez les nombres de moles des gaz d'hydrogène et d'oxygène.
- 2) Calculez la pression P du mélange des deux gaz.
- 3) On fait éclater une étincelle dans le récipient contenant le mélange, puis on attend le retour à température initiale $T=21^\circ\text{C}$. On constate la formation d'eau presque entièrement liquide dont le volume est négligeable devant le volume du récipient.

a) Calculez le nombre de moles du gaz restant dans le récipient.

b) En déduisez la nouvelle pression du mélange.

On admettra que l'hydrogène et l'oxygène sont des gaz parfaits.

Exercice 19:

Un mélange de gaz est constitué de 0,3 g de H₂, 0,28 g de N₂ et 0,68 g de NH₃ sous une pression d'une atmosphère et à une température de 25°C. Calculez :

- 1- Les fractions molaires.
- 2- La pression partielle de chaque gaz.
- 3- Le volume total.

Données :

Masse molaire de l'hydrogène (H) = 1 g.mol⁻¹ et masse molaire de l'azote (N)= 14 g.mol⁻¹.

Exercice 20 :

Soit une masse de 90 g d'un mélange gazeux composé d'azote et de méthane, avec 35,32% en poids d'azote, occupant un volume de 0,985 litres à 150°C. Calculez :

1. Calculez la pression totale du mélange gazeux.
2. Calculez les pressions partielles de chacun des gaz.

Exercice 21 :

Un gaz parfait occupe à la température T_A et sous la pression p_A, le volume V_A (état A). On lui fait subir une succession de transformations réversibles :

- Un échauffement à volume constant jusqu'à la pression 2P_A (état B).
- Une détente isotherme jusqu'au volume 4V_A (état C).
- Un refroidissement à pression constante jusqu'à la température T_A (état D).
- Une compression isotherme qui le ramène à l'état A.

a) Tracez le cycle des transformations dans un diagramme de Clapeyron.

b) Calculez, pour chaque branche du cycle, les travaux et les transferts thermiques reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergie interne. Exprimez les résultats en fonction des seules variables P_A et V_A.

Exercice 22 :

Soit une mole d'un gaz occupant un volume V_m sous la pression P et à la température T. On suppose que ces grandeurs sont liées par l'équation :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Où a, b et R sont des constantes.

- 1) Utilisez les propriétés d'intensivité ou d'extensivité des grandeurs pour établir l'équation correspondante relative à n moles.
- 2) Lors d'une compression isotherme et réversible, le volume passe de V₁=1,75 L à V₂=0,5 L à une température de 298,15 K. Calculez le travail reçu par le gaz lors de la compression ?

Données : a=1,3 10⁻¹ SI et b= 3,8 10⁻⁵ SI.

Exercice 23 :

Un réservoir d'eau chaude contient 170 Kg d'eau à 25°C. Calculez la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de l'eau jusqu'à 70°C.

Exercice 24 :

On considère 700 g d'eau à la température $T_1 = 70^\circ\text{C}$ qu'on mélange à 575 g de glace à la température $T_2 = -12^\circ\text{C}$. Si la température d'équilibre T_f est supposée nulle, déterminez les masses finales respectives d'eau et de glace ?

Données :

C_e (chaleur spécifique de l'eau) = $1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, C_g (chaleur spécifique de la glace) = $0,5 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, L_f (chaleur latente de fusion de la glace) = 80 cal.g^{-1} .

Exercice 25 :

Un calorimètre contient 150 g d'eau à 20°C. On y ajoute 100 g d'eau à 65,0°C. Si l'on néglige les capacités thermiques du récipient et de ses accessoires, quelle sera la température d'équilibre du mélange ?

Exercice 26 :

Dans un calorimètre adiabatique, on mélange 750 g d'une pièce métallique en fer à 100 °C avec 50 g de glace à 290 K, sous une pression atmosphérique normale. Toute la glace fond, et la température finale est de 0°C. Calculez la chaleur massique du fer, sachant que la chaleur latente de fusion de la glace est de 80 cal/g.

Exercice 27 :

a) Un calorimètre contient 100 g d'eau à 25°C. On y ajoute 75g d'eau à 60°C. Quelle serait la température d'équilibre (Supposant que la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires étaient négligeables)?

b) On observe que la température d'équilibre est de 37,5°C. En déduire la capacité calorifique du calorimètre et de ses accessoires.

c) Le même calorimètre contient maintenant 125 g d'eau à 13°C. On y plonge un cylindre métallique pesant 20 g sortant d'un four thermostaté à 97 °C. La température d'équilibre étant 15,5°C.

Calculez la capacité thermique massique du métal, supposée indépendante de la température.

Exercice 28 :

Une personne respire 12 L d'air par minute à la température de 20° C et le rejette à 45°C. En considérant que l'air est un gaz parfait diatomique de masse molaire $M=29 \text{ g.mol}^{-1}$. Calculez la quantité de chaleur

fournie pour le réchauffement de l'air respiré en une journée (la composition de l'air reste inchangée entre l'inspiration et l'expiration sous une pression constante d'une atmosphère).

Données : -La masse volumique de l'air $\rho = 1,205 \text{ Kg. m}^{-3}$

-La capacité thermique massique de l'air $C_p = 1,005 \text{ kJ. Kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$.

Exercice 29 :

Une masse m de gaz parfait subit le cycle de transformations réversibles suivantes :

- de A à B isobare $P=10^5 \text{ Pa}$; volume V_1 , température T_1 .
- de B à C isochore $V_2=V_1/5= 2\text{L}$. $P_2=$ pression finale en C.
- de C à A isotherme $T_1=300\text{K}$.

Calculez la pression P_2 , le travail et les quantités de chaleur reçue au cours du cycle.

Rappels: $C_p = 11,66 \text{ J.K}^{-1}$

Exercice 30 :

En hiver et afin d'éviter le gel, on chauffe une serre contenant 769 g d'air (gaz supposé parfait) dont la température s'élève de 3°C à 15°C . Calculez :

- 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 881,3 joules.

On donne:

La masse molaire de l'air $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$; $\gamma = C_p/C_v = 1,4$

Exercice 31 :

Une mole de $\text{N}_2(\text{g})$, considérée comme un gaz parfait est portée de 20°C à 100°C .

Calculez la quantité de chaleur Q reçue par ce système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les 2 cas suivants :

- * Lorsque la transformation est isochore
- * Lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 33 \text{ J.mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$

Exercice 32 :

Les moteurs Diesel actuels fonctionnent suivant un cycle théorique modifié appelé cycle de Sabathé : la combustion s'effectue en deux étapes. Il est constitué des transformations suivantes :

A-B : compression adiabatique réversible

B-C : combustion isochore

C-D : combustion isobare réversible

D-E : détente adiabatique réversible

E-A : détente isochore.

On considère n moles de gaz supposé parfait décrivant le cycle et on pose :

$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ avec $C_{p,m}$ et $C_{v,m}$ les capacités thermiques molaires à pression et volume constants, $\alpha = V_A/V_B$: rapport volumétrique de compression.

1-Exprimer P_B en fonction de P_A , α et γ .

2-Exprimer T_B en fonction de T_A , α et γ .

3-Déterminer les transferts thermiques échangés par n moles de gaz au cours de chaque transformation Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} , Q_{DE} , Q_{EA} en fonction des températures T_A , T_B , T_C , T_D , T_E , des capacités thermiques molaires $C_{v,m}$, $C_{p,m}$ et de n .

4-Après avoir défini le rendement thermodynamique (ou efficacité thermodynamique) pour un moteur que l'on notera η , l'exprimer en fonction des températures et de γ .

Exercice 33 :

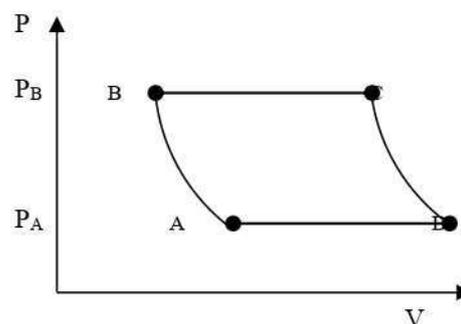
Le moteur d'un tracteur fonctionne selon le Cycle de Joule : n moles de l'air supposé gaz parfait, parcourt le cycle idéal ABCDA représenté sur la figure.

AB : compression isentropique

BC : combustion isobare

CD : détente isentropique

DA : refroidissement isobare



Déterminer le rendement du cycle en fonction du rapport des pressions $\alpha = P_B / P_A$; et Calculez sa valeur numérique ?

On donne $\alpha = 2,3$ et $\gamma = 1,4$.

Exercice 34 :

On se propose d'établir l'identification de la température thermodynamique T_{thermo} à la température absolue T dans le cas d'un gaz parfait décrivant le cycle de Carnot. Pour décrire un tel cycle, le gaz est successivement en contact avec deux thermostats : l'un, la source chaude à la température T_1 ; l'autre, la source froide à la température T_2 , avec $T_1 > T_2$; les transformations du gaz étant réversibles. Les transformations AB et CD sont donc des isothermes et les transformations BC et DA des adiabatiques (puisque'il n'y a pas d'échange thermique autrement qu'avec les deux thermostats).

a) Montrer que les transferts thermiques Q_1 et Q_2 reçus par le gaz dans les transformations isothermes AB et CD vérifient l'égalité de Carnot-Clausius:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

b) Calculez par étapes la variation d'entropie pour le cycle ABCD en utilisant les températures thermodynamiques $T_{\text{thermo},1}$ et $T_{\text{thermo},2}$; en déduire une relation analogue à la relation précédente mettant en jeu les températures thermodynamiques.

Exercice 35 :

Dans une expérience de mesure de chaleur spécifique, on plonge 120 g de plomb à 105 °C dans 190 g d'eau à 25°C. On attend que l'équilibre soit atteint. Calculez la variation d'entropie du système en supposant que les chaleurs massiques sont indépendantes de la température.

On donne: Chaleur massique du plomb est $C_p=0,0345 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 36 :

Une masse gazeuse de 3,75 g de CO_2 , gaz parfait, est en relation avec un réservoir à la température T , avec lequel elle peut avoir des échanges de chaleurs. Dans l'état initial (1), le gaz occupe un volume de 1,2 litre. On l'amène à l'état (2) par une détente isotherme réversible et occupe un volume de 3,5 litres. Calculez la variation d'entropie du gaz pour cette transformation.

Exercice 37 :

Calculez la variation d'entropie d'un gaz diatomique subissant une transformation adiabatique irréversible de l'état (1) à l'état (2) :

Etat	P (atm)	V (L)	T (°C)
(1)	75	12,5 L	210
(2)	1	?	?

Exercice 38:

Calculez la variation d'énergie interne et la variation d'entropie pour chacune des transformations du cycle réversible d'une mole d'un gaz parfait dont on a tracé le graphe en coordonnées de Clapeyron : AB isochore de (P_A, T_A) à $P_B > P_A$; BC isotherme ; CA isobare. Les résultats seront donnés en fonction de T_A , P_A , P_B et γ supposé indépendant de la température.

Exercice 39 :

A partir des enthalpies standards de formation, calculez l'enthalpie standard de réaction pour :



$$\text{Données : } \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1670 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

Exercice 40 :

Calculez l'enthalpie puis la variation d'énergie interne pour une mole de N_2 à 500°C , (N_2 est considérée comme gaz parfait). On donne l'expression de la capacité calorifique à pression constante : $C_p = (6,5 + 0,001 T) \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta H^\circ(0^\circ\text{C}) = 0$

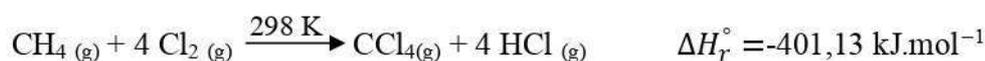
Exercice 41 :

Calculez la chaleur de combustion ΔH_r° à 298K de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$), en utilisant les enthalpies molaires standards de formation :

Composé	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ. mol}^{-1})$	-1822	-393	-285

Exercice 42 :

Soit la réaction suivante :



1- Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 650°K

2- Calculez l'enthalpie standard de formation de $\text{CCl}_4 (\text{g})$.

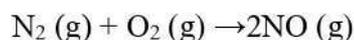
Données :

Composé	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{HCl} (\text{g})$	$\text{H} (\text{g})$	$\text{C} (\text{g})$	$\text{Cl} (\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ. mol}^{-1})$	-74,5	-92,4	218,1	716,4	121,5

Composé	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{Cl}_2 (\text{g})$	$\text{HCl} (\text{g})$	$\text{CCl}_4 (\text{g})$
$C_p^\circ (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	35,71	33,95	29,13	83,51

Exercice 43 :

Calculez l'enthalpie libre standard à 25°C ΔG° de la réaction suivante :



Sachant que :

$$S_{298}^\circ (\text{NO}) = 50,34 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$S_{298}^\circ (\text{N}_2) = 45,77 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ (\text{O}_2) = 49,00 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NO}) = 21,6 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

Exercice 44 :

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène: PbS . Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante a pour équation-bilan :



Afin de décomposer PbSO_4 qui se forme au cours du grillage, la température doit au moins être égale à 950°C . Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C , température de fusion de PbS .

1-A l'aide des données, exprimez puis calculez l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K .

2- Calculez l'enthalpie standard de la réaction à 1223 K , puis déterminez sa variation relative entre 298 K et 1223 K .

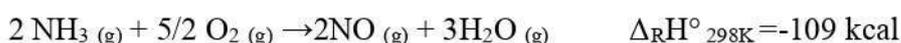
3- Que se passe-t-il si on dépasse la température de fusion de PbS ?

Composé	PbO (s)	PbS (s)	$\text{SO}_2 (\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	-217,4	-100,4	-296,8

Composé	PbO (s)	PbS (s)	$\text{SO}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$
$C_p^\circ (\text{J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	45,8	49,5	51,1	34,24

Exercice 45 :

On considère l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène selon le schéma réactionnel :



Calculez l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{NH}_3 (\text{g})$ connaissant celles de $\text{NO}(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:

$$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{NO}, \text{g}) = 21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -58,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Que devient cette enthalpie à 550°C et 1bar ?

On donne les capacités calorifiques molaires en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$C_p (\text{H}_2) = 27,25 + 0,32 \times 10^{-2} T; C_p (\text{NH}_3) = 29,72 + 2,5 \times 10^{-2} T; C_p (\text{N}_2) = 27,84 + 0,42 \times 10^{-2} T$$

Exercice 46 :

Calculez l'enthalpie de réaction de $2\text{N}_2 (\text{g}) + 5\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g})$ en utilisant les équations suivantes :

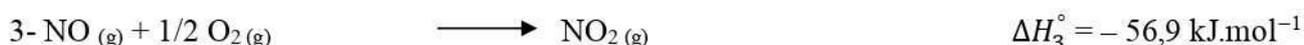
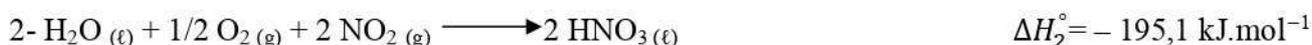
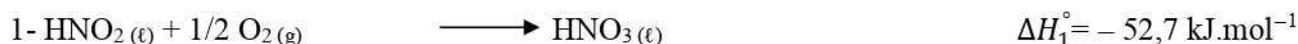


Exercice 47 :

Calculez l'enthalpie standard de réaction de la décomposition

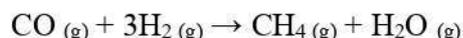


Sachant que :



Exercice 48 :

Calculez l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298K}$ de la réaction suivante :

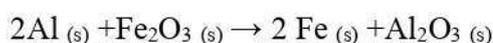


En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta_r U^\circ_{298K}$ de cette même réaction. Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

On donne les enthalpies standards des réactions de combustion ΔH°_{298K} de CO, de H₂ et de CH₄ :

**Exercice 49 :**

Calculez l'enthalpie standard de réduction de l'oxyde de fer (III) par l'aluminium à 298K :



Sachant que les enthalpies de formation à 298K sont:

$$\Delta_f H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})} : -196,5 \text{ kcal.mol}^{-1} ; \Delta_f H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})} : -399,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 50 :

1– Écrire la réaction de formation de H₂O (gaz) à 25°C et 1 bar et Calculez son enthalpie standard de formation. Que devient cette enthalpie dans le cas de H₂O (liquide) ?

2– Les enthalpies de combustion de l'acide citrique anhydre C₆H₈O₇ et de l'acide malique C₄H₆O₅ sont respectivement égales à : - 985 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 (l): $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})_1 = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Énergies de liaison (kJ. mol⁻¹) : $E_{\text{O-H}} = 464$; $E_{\text{H-H}} = 436$; $E_{\text{O=O}} = 497$

Exercice 51 :

Calculez l'enthalpie de liaison P–H à partir des données relatives à la phosphine PH₃.

Données:

Composé	P _(g)	H _(g)	PH _{3(g)}
$\Delta H^\circ_f \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	333,9	218,0	20,9

Où ΔH°_f (298 K) enthalpie standard de formation à 25°C.

Exercice 52 :

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore qui est utilisé comme désinfectant, gaz réfrigérant, conservateur de certains produits alimentaires.

- 1– Écrire la réaction de formation de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ 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 .
- 3– Calculez alors l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(\text{S}=\text{O})$ de cette liaison.

Données :

Chaleur latente de sublimation du soufre : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{S}_\alpha) = 222,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Énergie de liaison: $E_{\text{O}=\text{O}} = 497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

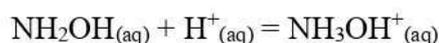
Enthalpie de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) = -296,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 53 :

Expliquer pourquoi, sous une pression donnée, un corps pur est solide à basse température et liquide à haute température.

Exercice 54 :

En milieu aqueux et en solution acide, l'hydroxylamine NH_2OH est susceptible de fixer selon un équilibre instantané, un proton pour donner l'ion hydroxylaminium NH_3OH^+ (réaction de protonation) :



Calculez l'enthalpie libre standard de la réaction.

Données

$\Delta_f G^\circ_{(\text{NH}_2\text{OH})} = -23,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ_{(\text{NH}_3\text{OH}^+)} = -57,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ_{(\text{H}^+)} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 55 :

Sous une atmosphère et à 35°C la quantité de chaleur absorbé lors de la dissolution d'une mole de NH_4Cl dans l'eau est de 3,49 Kcal.mol⁻¹.

- 1) Quel doit être le signe de la variation d'entropie libre pour que cette dissolution puisse se produire spontanément.
- 2) En déduire la valeur minimale de la variation d'entropie associée à ce phénomène.
- 3) Justifier le signe de cette valeur.

Exercice 56 :

Comme la plupart des réactions chimiques ont lieu dans l'eau, il est important d'étudier la stabilité thermodynamique de cette molécule. La réaction de décomposition de la molécule d'eau s'écrit :



Données :

- S° (298 K) entropie molaire standard à 298 K;
- ΔH_f° (298 K) enthalpie standard de formation à 298 K;

Composé	ΔH_f° (KJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ . mol ⁻¹)
H ₂ (g)		130,46
O ₂ (g)		204,82
H ₂ O(l)	-285,58	69,87

- 1- Calculez l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H_f^\circ$ (298 K). La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 2- Calculez l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ (298 K). Commenter le signe du résultat obtenu.
- 3- Calculez l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ (298 K).

Exercice 57 :

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium :



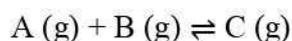
- 1- Calculez l'affinité standard de cette réaction
- 2- Conclure quant à la stabilité de l'hydroxyde d'aluminium.

Données :

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{(\ell)} = -236,6 \text{ kJ.mol}^{-1} / \Delta G_f^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3)_{(\text{s})} = -1128 \text{ kJ.mol}^{-1} / \Delta G_f^\circ(\text{Al}_2(\text{O})_3)_{(\text{s})} = -1583 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 58 :

Un processus chimique est représenté par l'équation suivante :



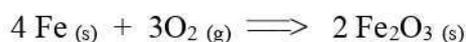
Les données thermodynamiques standard pour cette réaction sont les suivantes à T = 300 K:

$$\Delta G^\circ = -30,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad \Delta H^\circ = -10,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calculez la variation d'énergie libre de Gibbs-Helmholtz (ΔF) à 300 K pour ce processus.

Exercice 59 :

Le fer est un métal qui s'oxyde facilement à 25 °C et 1 bar pour former l'oxyde ferrique (Fe₂O₃) selon la réaction suivante :



La variation de l'énergie interne qui accompagne cette oxydation est $\Delta U^\circ = -1642,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. Calculez la variation d'enthalpie standard (ΔH°) pour cette réaction à 25 °C. En déduire l'enthalpie de formation de Fe_2O_3 (s).
2. Calculez la variation d'énergie libre de Gibbs-Helmholtz (ΔF°) pour cette réaction à 25 °C.

Données :

$$S^\circ_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{s})} = 87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; S^\circ_{(\text{Fe})} = 27 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; S^\circ_{(\text{O}_2)} = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Corrigés des Exercices

Exercice 01 :

1-

- L'eau s'évapore à 100 °C. (*Propriété physique*)
- Le dihydrogène est le gaz le moins dense. (*Propriété physique*)
- L'oxydation du fer donne la rouille. (*Propriété chimique*)
- le potassium est un métal malléable. (*Propriété physique*)
- Au cours de la digestion, l'amidon est transformé en glucose. (*Propriété chimique*)
- Le diamant est la plus dur des substances naturelles. (*Propriété physique*)
- Le phosphore brûle dans l'air. (*Propriété chimique*)
- Le cuivre peut être tréfilé (étiré sous forme de fil). (*Propriété physique*)
- Le bois flotte sur l'eau. (*Propriété physique*)
- Le mercure est un métal liquide à température ambiante. (*Propriété physique*)
- Le sucre se caramélise lorsqu'il est chauffé. (*Propriété chimique*)
- La combustion du méthane produit du dioxyde de carbone et de l'eau. (*Propriété chimique*)
- La dissolution de sel de table dans l'eau produit une solution saline. (*Propriété chimique*)

2-

- Température (*Intensive*); - Densité (*Intensive*); - Énergie (*Extensive*); - Quantité de matière (*Extensive*);
- Masse volumique (*Intensive*); - Longueur (*Extensive*); - Pression (*Intensive*); - Masse (*Extensive*); -
- Enthalpie (*Extensive*); - Concentration (*Intensive*); - Entropie (*Extensive*); - Volume (*Extensive*); -
- Vitesse (*Intensive*).

Exercice 02 :

- a- La matière solide d'une bougie. (*Système Ouvert*)
- b- Un moteur à explosion en fonctionnement. (*Système Ouvert*)
- c- Un ballon de soccer gonflé. (*Système Fermé*)
- d- Un réveil matin en fonctionnement. (*Système Fermé*)
- e- Un aquarium avec un couvercle. (*Système Fermé*)
- f- L'eau liquide qui bout dans une casserole. (*Système Ouvert*)
- g- un moteur électrique en fonctionnement. (*Système Fermé*)

Exercice 03 :

a) Les conditions normales de pression et de température sont :

$$P = 101325 \text{ Pa} ; T = 273,15 \text{ K.}$$

b) Les conditions standards de pression et de température sont :

$$P = 101325 \text{ Pa} ; T = 298,15 \text{ K.}$$

Exercice 04 :

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 273\text{K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

$$PV = nRT \text{ avec } n = 1 \text{ mole, } T = 273\text{K, } P = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg et } V = 22,4 \text{ L}$$

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

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm. } 22,4\text{L}}{1 \text{ mol. } 273\text{K}}$$

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

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

avec 1 joule = 1 Pa.m^3

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol. } 273\text{K}}$$

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

3- Constante R en $\text{L.mm de Hg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{760 \text{ mmHg. } 22,4\text{L}}{1 \text{ mol. } 273\text{K}}$$

$$R = 62,36 \text{ L.mmHg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

Exercice 05 :

Masse moléculaire de l'air (79 % azote et 21 % oxygène, en volume) :

$$M = 0,79 \times 28 + 0,21 \times 32 = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

ρ_0 : La densité des gaz à des conditions normales, V_M : le volume molaire.

$$\rho_0 = \frac{M}{V_M} = \frac{28,8 \text{ g.mol}^{-1}}{22,4 \text{ L.mol}^{-1}} = 1,28 \text{ g.L}^{-1}$$

$$P_0 = 760 \text{ mm.Hg} ; T_0 = (0 + 273,15)\text{K} = 273,15 \text{ K}$$

$$P = 460 \text{ mm.Hg} ; T = (-36 + 273,15)\text{K} = 237,15 \text{ K}$$

$$\rho = \frac{\rho_0 T_0 P}{T P_0} = \frac{1,28 \text{ g.L}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot (760 - 460) \text{ mmHg}}{237,15 \text{ K} \cdot 760 \text{ mmHg}}$$

$$\rho = 0,58 \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 06 :

D'après la loi du gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 273 \text{ K}$).

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 33,58 \text{ L}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow m = nM = 1,5 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 48 \text{ g}$$

Exercice 07 :

D'après la loi du gaz parfait ($PV = nRT$)

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$T = 345,96 \text{ K}$$

Exercice 08 :

$$P_1 = 730 \text{ mmHg}$$

$$T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$V_1 = 150 \text{ cm}^3$$

Dans CNTP (Conditions normales Température et pression)

$$P_2 = 760 \text{ mmHg}$$

$$T_2 = 0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$V_2 = ? \text{ cm}^3$$

$$P_1V_1 = nRT_1 \text{ et } P_2V_2 = nRT_2$$

$$\text{d'où } P_1V_1/P_2V_2 = T_1/T_2$$

$$V_2 = P_1V_1T_2/P_2T_1$$

$$V_2 = (730 \text{ mmHg} \cdot 150 \text{ cm}^3 \cdot 273 \text{ K}) / (760 \text{ mmHg} \cdot 300 \text{ K})$$

$$V_2 = 131,11 \text{ cm}^3$$

Exercice 09 :

$$P = 1,3 \text{ atm}$$

$$V = 11,2 \text{ L}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$n = ?$$

D'après l'équation des gaz parfaits $PV = nRT$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,3 \text{ atm} \cdot 11,2 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

$$n = 0,61 \text{ mol}$$

Exercice 10 :

1- La pression du gaz

$$PV = nRT$$

$$P_1V_1 = nRT_1 \quad (1)$$

$$P_2V_2 = nRT_2 \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$$

$$V_1 = V_2 \text{ (Volume constant)}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \frac{(273,15 + 10)K}{(273,15 + 50)K}$$

$$\Leftrightarrow P_2 = 0,96 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2- La quantité de matière :

$$P_2V_2 = nRT_2 \Leftrightarrow n = \frac{P_2V_2}{RT_2} = \frac{0,96 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 10)K}$$

$$\Leftrightarrow n = 8,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Exercice 11 :

1- Quantité d'air :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,7 \text{ atm} \cdot 28,5 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (22,0 + 273,15)K} = 2 \text{ mol}$$

2- Température de l'air :

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{1,9 \text{ atm} \cdot 28,5 \text{ L}}{2 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 330 \text{ K}$$

$$T = 57,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Exercice 12 :

Selon la Loi de Boyle et Mariotte

$$PV = nRT$$

$$P_1V_1 = nRT \text{ et } P_2V_2 = nRT$$

$$\text{Donc } P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_1 = 350 \text{ KPa} ; V_1 = 2,7 \text{ L}$$

$$P_2 = 101 \text{ KPa} ; V_2 = ?$$

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} = \frac{375 \text{ KPa} \cdot 2,7 \text{ L}}{101 \text{ KPa}}$$

$$V_2 = 10,0 \text{ L}$$

Nombre de coups de pompe 'x'

$$V_2 = x \cdot V$$

$$x = \frac{V_2}{V} = \frac{10 \text{ L}}{0,1 \text{ L}}$$

Donc, ça prend 100 coups de pompe.

Exercice 13 :

On peut écrire que : $P_1V_1 = n_1RT_1$ et $P_2V_2 = n_2RT_2$

La variation du volume est considérée comme négligeable ($V_1 = V_2$)

Donc : $R = P_1/n_1T_1 = P_2/n_2T_2$

$$P_2 = P_1 \frac{n_2T_2}{n_1T_1}$$

$n_1 = 2,75 \text{ mol}$; $P_1 = 142 \text{ KPa}$; $T_1 = (25 + 273,15) = 298,15 \text{ K}$

$n_2 = (n_1 + 1,50) \text{ mol} = 4,25 \text{ mol}$; $P_2 = ?$; $T_2 = (0 + 273,15) \text{ K} = 273,15 \text{ K}$

$$P_2 = 142 \text{ KPa} \cdot \frac{4,25 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}}{2,75 \text{ mol} \cdot 298,15 \text{ K}}$$

$$P_2 = 201 \text{ KPa}$$

Exercice 14 :

1- La masse volumique du H_2 à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ et } PV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{m}{MV}RT$$

$$\Leftrightarrow PM = \rho RT$$

$$\Leftrightarrow \rho = \frac{PM}{RT} = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} =$$

$$\rho = 0,081 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 0,081 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2- La masse volumique du H_2 à $T = 127 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 2,5 \text{ atm}$:

$$\rho = \frac{2,5 \text{ atm} \cdot 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (127 + 273,15) \text{ K}}$$

$$\rho = 0,152 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 15 :

1- Le nombre de moles de gaz dans la bouteille étant constant, on en déduit que :

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = 1,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \frac{(47 + 273,15) \text{ K}}{(25 + 273,15) \text{ K}}$$

$$P_2 = 1,88 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2- De même :

$$P_3 = P_1 \frac{T_3}{T_1}$$

$$P_3 = 1,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \frac{(-53 + 273,15) \text{ K}}{(25 + 273,15) \text{ K}}$$

$$P_3 = 1,29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

3-

$$n = \frac{P_1 V}{RT_1}$$

$$n = \frac{1,75 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}$$

$$n = 7,05 \text{ mol}$$

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

$$m = nM = 7,05 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad m = 225,6 \text{ g}$$

4- La nouvelle masse de dioxygène est : $P_4 V = n' R T_4$

$$n' = \frac{P_4 V}{R T_4}$$

$$n' = \frac{0,80 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}$$

$$n' = 3,28 \text{ mol}$$

$$m' = n' M = 3,28 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad m' = 105 \text{ g}$$

Exercice 16 :

$$P_{O_2} V = n_{O_2} R T$$

Divisons cette expression par $PV = nRT$

$$\rightarrow P_{O_2}/P = n_{O_2}/n$$

$$= 0,21/1$$

$$= 0,21$$

$$\text{Au niveau de la mer } P=1 \text{ atm ; } h=0 \rightarrow P_{O_2} = 0,21xP \qquad P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$$

$$\text{A } 5000 \text{ m altitude } P=0,57 \text{ atm} \rightarrow P_{O_2} = 0,21 \times 0,57 \approx 0,12 \text{ atm}$$

Exercice 17 :

1- La pression totale :

$$P_{O_2} V_{O_2} = n_{O_2} RT$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V_{O_2}}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1,20 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 25)}$$

$$n_{O_2} = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P_{N_2} V_{N_2} = n_{N_2} RT$$

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 2,50 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 25) \text{ K}}$$

$$n_{N_2} = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_t = n_{O_2} + n_{N_2} = 4,90 \cdot 10^{-2} + 5,10 \cdot 10^{-2}$$

$$n_t = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$V_t = V_{O_2} + V_{N_2} = 1,2 + 2,5$$

$$V_t = 3,7 \text{ L}$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t} = \frac{1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 25) \text{ K}}{3,7 \text{ L}}$$

$$P_t = 0,66 \text{ atm}$$

2- La fraction molaire de O₂ dans le mélange final.

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}} = 0,49$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}} = 0,51$$

3- La pression partielle de chaque gaz.

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_t = 0,49 \cdot 0,66 = 0,32 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_t = 0,51 \cdot 0,66 = 0,34 \text{ atm}$$

Exercice 18 :

1- Les nombres de moles des gaz d'hydrogène et d'oxygène sont :

$$P_{O_2} V_{O_2} = n_{O_2} RT$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V_{O_2}}{RT} = \frac{2,9 \text{ atm} \cdot 3,70 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 50)}$$

$$n_{O_2} = 40,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} = \frac{4,25 \text{ atm} \cdot 5,30 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 9) \text{ K}}$$

$$n_{H_2} = 97,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2- La pression P du mélange des deux gaz :

$$n = n_{O_2} + n_{H_2} = 40,49 \cdot 10^{-2} + 97,35 \cdot 10^{-2} \quad n = 1,37 \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1,37 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 21) \text{ K}}{7 \text{ L}}$$

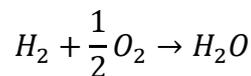
$$P = 4,72 \text{ atm}$$

3.a) Le nombre de moles du gaz restant dans le récipient :

D'après la première question on remarque que l'hydrogène est en excès par rapport l'oxygène

$$(n_{H_2} = 2,40 n_{O_2}).$$

Suivant la réaction de la formation d'eau :



Il se forme ($2 n_{O_2} = 80,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) d'eau presque entièrement liquide et il reste $n' = 97,35 \cdot 10^{-2} - 80,98 \cdot 10^{-2} = 16,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'hydrogène.

3.b) La nouvelle pression P' du mélange :

En utilisant directement la relation $P'V = n'RT$,

$$P' = P \frac{n'}{n_{O_2} + n_{H_2}}$$

$$P' = 4,72 \text{ atm} \cdot \frac{16,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{(40,49 \cdot 10^{-2} + 97,35 \cdot 10^{-2}) \text{ mol}}$$

$$P' = 0,56 \text{ atm}$$

Exercice 19 :

1- Les fractions molaires.

$$\text{Nombre de moles de } H_2 \quad n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,3 \text{ g}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$n_{H_2} = 0,15 \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de moles de } N_2 \quad n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0,28 \text{ g}}{14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$n_{N_2} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de moles de } NH_3 \quad n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{0,68 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 0,04 \text{ mol}$$

Nombre de moles total n_t

$$n_t = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}$$

$$n_t = 0,21 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_t} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,21 \text{ mol}} = 0,715$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_t} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,21 \text{ mol}} = 0,095$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_t} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,21 \text{ mol}} = 0,19$$

2- La pression partielle de chaque gaz.

$$P_t = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_t = 0,715 \cdot 1 \quad P_{\text{H}_2} = 0,715 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_t = 0,095 \cdot 1 \quad P_{\text{N}_2} = 0,095 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} \cdot P_t = 0,19 \cdot 1 \quad P_{\text{NH}_3} = 0,19 \text{ atm}$$

3- le volume total

$$P_t V_t = n_t R T$$

$$V_t = \frac{n_t R T}{P_t}$$

$$V_t = \frac{0,21 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (273,15 + 25) \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$$V_t = 5,13 \text{ L}$$

Exercice 20 :

On suppose que le mélange est un gaz parfait :

$$P_t V = n_t R T$$

$$n_t = n_{\text{N}_2} + n_{\text{CH}_4}$$

1- Dans une masse de 90 g du mélange, nous avons 35,32% en poids d'azote ce qui correspond à 31,788 g de N_2 et $(90 - 31,788 = 58,212)$ g de CH_4 .

Avec

$$n_{\text{N}_2} = (31,788 \text{ g}) / (28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{et} \quad n_{\text{CH}_4} = (58,212 \text{ g}) / (16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n_{\text{N}_2} = 1,135 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{CH}_4} = 3,638 \text{ mol} \quad n_t = 4,773 \text{ mol}$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{4,773 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (150 + 273,15) \text{ K}}{0,985 \text{ L}}$$

$$P_t = 168,137 \text{ atm}$$

2- Les pressions partielles :

$$P_{N_2} = (n_{N_2}/n_t)P_t$$

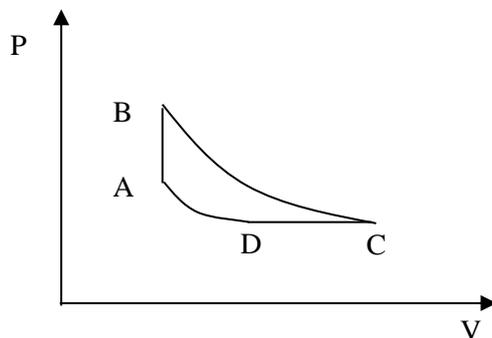
$$P_{N_2} = \left(1,135 \frac{\text{mol}}{4,773} \right) \cdot 168,137 \text{ atm} \quad P_{N_2} = 39,982 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = (n_{CH_4}/n_t)P_t$$

$$P_{CH_4} = (3,638 \text{ mol}/4,773 \text{ mol}) \cdot 168,137 \text{ atm} \quad P_{CH_4} = 128,154 \text{ atm}$$

Exercice 21 :

a) Diagramme de Clapeyron



b)

La transformation AB est isochore donc $W_{AB} = 0$ il vient

$$Q_{BA} = \Delta U_{BA} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_A)$$

Or $nRT_A = P_A V_A$ et $nRT_B = 2P_A V_A$ donc

$$Q_{BA} = \frac{P_A V_A}{\gamma-1} = \frac{5}{2} P_A V_A$$

La transformation BC est isotherme donc $\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC}$ par conséquent

$$W_{BC} = -Q_{BC} = -nRT_B \ln(4V_A/V_A) = -2P_A V_A \ln(4)$$

La transformation CD est isobare donc

$$Q_{CD} = \Delta H_{CD} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_A - T_C) = \frac{\gamma}{\gamma-1} (P_A V_A - P_C V_C)$$

Or $V_C = 4V_A$ et $T_C = T_B = 2T_A$ donc

$$Q_{CD} = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_A V_A = -\frac{7}{2} P_A V_A$$

$$\text{Or } W_{CD} = -P_C(V_D - V_C) = P_A V_A$$

$$\text{Donc } \Delta U_{CD} = -\frac{5}{2} P_A V_A$$

La transformation DA est isotherme donc $W_{DA} = -Q_{DA} = p_A V_A \ln(2)$

Exercice 22 :

1- Comme $V_m = \frac{V}{n}$, on a :

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT &\Leftrightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \\ &\Leftrightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \end{aligned}$$

On peut écrire l'équation d'état sous la forme $\left(p + \frac{A}{V^2}\right) (V - B) = RT$ en posant $B = nb$ et $A = n^2 a$.

B est une grandeur extensive puisqu'elle est additive, si $n = n_1 + n_2$, $B = nb = n_1 b + n_2 b = B_1 + B_2$. A est aussi une grandeur extensive, mais elle n'est pas additive car si $n^2 a \neq n_1^2 a + n_2^2 a$.

2- D'après l'équation, on tire la pression P du gaz en fonction de son volume

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

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

En remplaçant P, il vient à température T constante :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V - b} dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV$$

$$W = -RT \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

$$W = -8,31 \cdot 298,15 \ln\left(\frac{0,510^{-3} - 3,810^{-5}}{1,7510^{-3} - 3,810^{-5}}\right) + 1,310^{-1} \left(\frac{1}{1,7510^{-3}} - \frac{1}{0,510^{-3}}\right)$$

$$W = 3059,61 \text{ J}$$

Exercice 23 :

La quantité d'énergie :

$$\Delta T = 70^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 45^\circ\text{C}$$

$$Q = c m \Delta T = 4200 \times 170 \times 45 = 32.130.000 \text{ J} \quad Q \approx 32 \text{ MJ}$$

Exercice 24 :

A la température $T_f = 0^\circ\text{C}$, quand il y a changement de phase :

- ou bien on a fusion d'une partie de la glace,
- ou bien on a solidification d'une partie du liquide.

Dans les deux cas on écrit ; $Q = xL$

avec : $x > 0$ si le changement d'état est une fusion.

$x < 0$ si le changement d'état est une solidification.

Conclusion : $|x|$ est la quantité de glace ou de liquide qui s'est transformée.

On écrit : (en tenant compte que $T_f = 0 \text{ °C}$)

$$Q_{\text{eau}} + Q_{\text{glace}} + xL_f = 0$$

d'où

$$m_{\text{eau}}C_{\text{eau}}(T_f - T_{\text{eau}}) + m_{\text{glace}}C_{\text{glace}}(T_f - T_{\text{glace}}) + xL_f = 0$$

$$x = -[m_{\text{eau}}C_{\text{eau}}(T_f - T_{\text{eau}}) + m_{\text{glace}}C_{\text{glace}}(T_f - T_{\text{glace}})]/L_f$$

$$x = -[700 \cdot 1 \cdot (0 - 70) + 575 \cdot 0,5 \cdot (0 + 12)]/80$$

$$x = 569,375 \text{ g}$$

Comme $x > 0$, donc il y a 669,375 g de glace qui s'est transformée en eau; on obtient:

$$\text{Masse de l'eau : } 700 \text{ g} + 669,375 \text{ g} = 1269,375 \text{ g}$$

$$\text{Masse de glace : } 575 \text{ g} - 669,375 \text{ g} = 5,625 \text{ g}$$

Exercice 25 :

Pour déterminer la température d'équilibre du système, nous pouvons utiliser le principe de conservation de l'énergie. Lorsque les deux masses d'eau atteignent la température d'équilibre, l'énergie thermique totale du système est conservée.

$$Q_A + Q_B + Q_{\text{cal}} = 0$$

$$m_A C (T_f - T_A) + m_B C (T_f - T_B) + C_{\text{cal}} (T_f - T_A) = 0$$

Par hypothèse, on néglige C_{cal} donc $Q_{\text{cal}} = 0$

L'eau est condensée donc on peut écrire :

$$m_A C (T_f - T_A) + m_B C (T_f - T_B) = 0$$

$$T_f = (m_A T_A + m_B T_B) / (m_A + m_B)$$

$$T_f = (150 \text{ g} \cdot 293 \text{ K} + 100 \text{ g} \cdot 338 \text{ K}) / (150 \text{ g} + 100 \text{ g})$$

$$T_f = 311 \text{ K}$$

La température d'équilibre du système sera d'environ 38°C.

Exercice 26 :

Calculons la chaleur cédée par le fer lorsqu'il refroidit de 100°C à 0°C.

$$\text{- Chaleur cédée : } Q_{\text{fer}} = m_{\text{fer}} C_{\text{fer}} (T_f - T_A)$$

- Chaleur reçue : $Q_g = m_g L_f$

$$Q_{fer} + Q_g = m_{fer} C_{fer} (T_f - T_A) + m_g L_f = 0$$

$$C_{fer} = -m_g L_f / m_{fer} (T_f - T_A)$$

$$C_{fer} = -50 \text{ g} \cdot 80 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} / 750 \text{ g} \cdot (273 - 373) \text{ K}$$

$$C_{fer} = 0,053 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 27 :

a) Le système eau initiale (A) + eau ajoutée (B) constitue un système adiabatique donc

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$m_A C (T_f - T_A) + m_B C (T_f - T_B) = 0$$

$$T_f = (m_A T_A + m_B T_B) / (m_A + m_B)$$

$$T_f = (100 \text{ g} \cdot 298 \text{ K} + 75 \text{ g} \cdot 333 \text{ K}) / (100 \text{ g} + 75 \text{ g})$$

$$T_f = 313 \text{ K}$$

$$T_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) Soit A l'eau à 25°C, B, l'eau à 60°C, C_{cal} la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires,

L'ensemble constitue un système adiabatique:

$$Q_A + Q_B + Q_{cal} = 0$$

$$m_A C (T'_f - T_A) + m_B C (T'_f - T_B) + C_{cal} (T'_f - T_A) = 0$$

$$C_{cal} = -[m_A C (T'_f - T_A) + m_B C (T'_f - T_B)] / (T'_f - T_A)$$

$$C_{cal} = -[100 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (37,5 - 25) + 75 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (37,5 - 60)] / (37,5 - 25)$$

$$C_{cal} = 35 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) A 125 g d'eau, C_{cal} calorimètre, m_{met} le métal de capacité thermique C_{met} , le même raisonnement que précédemment donne:

$$Q_A + Q_{met} + Q_{cal} = 0$$

$$m_A C (T''_f - T_A) + m_{met} C_{met} (T''_f - T_{met}) + C_{cal} (T''_f - T_A) = 0$$

$$C_{met} = -[m_A C (T''_f - T_A) + C_{cal} (T''_f - T_A)] / m_{met} (T''_f - T_{met})$$

$$C_{met} = -[125 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (15,5 - 13) + 35 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} (15,5 - 13)] / 20 \text{ g} (15,5 - 97)$$

$$C_{met} = 0,24 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 28 :

La masse respiré en une journée vaut :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = 1,205 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} (12 \cdot 10^{-3} * 60 * 24) \text{m}^3$$

$$m = 20,82 \text{ Kg}$$

La quantité de chaleur fournie :

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$$Q = 20,82 \text{ Kg} \cdot 1,005 \text{ KJKg}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot (318 - 293) \text{K}$$

$$Q = 523 \text{ KJ}$$

Exercice 29 :

- La pression P_2

L'état du gaz en C: $P_2, V_2=2 \text{ L}; T=300\text{K}$

en A : $P_1, V_1=10 \text{ L}; T=300\text{K}$

Isotherme de C à A : $P_2V_2=P_1V_1$ d'où $P_2= 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

- Le travail reçu

$$W_{AB} = -P_1V = 10^5 \text{ pa} \cdot (2 - 10) 10^{-3} \text{m}^3$$

$$W_{AB} = 800 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0$$

$$dW_{CA} = -PdV = -nRT_1 dV/V$$

$$W_{CA} = -nRT_1 \ln(V_1/V_2) = -P_1V_1 \ln(V_1/V_2)$$

$$W_{CA} = -P_1V_1 \ln(10\text{L}/2\text{L}) = -10^5 \text{ pa} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \ln(10/2)$$

$$W_{CA} = -1609,43 \text{ J}$$

- Chaleur reçue

L'énergie interne ne varie pas sur le cycle $W + Q = 0$ d'où $\Delta W + \Delta Q = 800 \text{ J}$

L'énergie interne ne varie sur l'isotherme: $Q_{CA} = -W_{CA} = 1609,43 \text{ J}$

$$Q_{AB} = C_p \Delta T = C_p (T_B - T_1)$$

Calcul T_B

$$P_1V_2 = nRT_B \text{ et } P_1V_1 = nRT_1 \text{ d'où } T_B = V_2T_1/V_1 = 2\text{L} \cdot 300\text{K}/10\text{L}$$

$$T_B = 60 \text{ K}$$

$$Q_{AB} = C_p (T_B - T_1) = 11,66 \text{ JK}^{-1} (60 - 300) \text{K}$$

$$Q_{AB} = -2798,4 \text{ J}$$

$$Q_{\text{Cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$$

$$Q_{BC} = Q_{\text{Cycle}} - Q_{AB} - Q_{CA}$$

$$Q_{BC} = 800 \text{ J} - (-2798,4 \text{ J}) - (1609,43 \text{ J})$$

$$Q_{BC} = 1988,97 \text{ J}$$

Exercice 30 :

a - La variation d'énergie interne de n moles de gaz parfait : $\Delta U = nC_V\Delta T$

L'air est un gaz parfait diatomique : $C_V = (5/2) R$ donc :

$$\Delta U = (769 \text{ g} / 29 \text{ g.mol}^{-1}) * (5/2) * (8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) * (288 - 276) = 6618,7 \text{ J}$$

b - la quantité de chaleur reçue par le gaz:., On a : $\Delta U = W + Q$ ou $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$

$Q = \Delta U - W$ Où $W = -881,3$ car l'air a fourni un travail,

$$Q = 6618,7 \text{ J} - (-881,3) \text{ J}$$

$$Q = 7,5 \text{ KJ}$$

Exercice 31 :

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$Q_V = 1975,2 \text{ J}$$

2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$Q_P = n \cdot C_p \cdot [T_2 - T_1]$$

$$Q_P = 1 \text{ mol} \cdot 33 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot [373,15 - 298,15] \text{ K}$$

$$Q_P = 2640 \text{ J}$$

Exercice 32 :

1- Exprimer P_B en fonction de P_A , a et γ .

La transformation A--> B est adiabatique réversible.

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma ; P_B = P_A \cdot \alpha^\gamma$$

2- Exprimer T_B en fonction de T_A , α et γ .

$$P_A V_A = nRT_A \quad \text{et} \quad P_B V_B = nRT_B$$

$$\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} \implies T_B = \frac{P_B V_B}{P_A V_A} T_A = \alpha^{\gamma-1} \cdot T_A$$

3- Déterminer les transferts thermiques échangés par n moles de gaz au cours de chaque transformation Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} , Q_{DE} , Q_{EA} en fonction des températures T_A , T_B , T_C , T_D , T_E , des capacités thermiques molaires $C_{v,m}$, $C_{p,m}$ et de n.

A-B : compression adiabatique réversible donc $Q_{AB}=0$.

B-C : combustion isochore : $W_{AB}=0$;

la variation d'énergie interne du gaz est égal à Q_{BC} . L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température d'où

$$Q_{BC} = n C_{v,m} (T_C - T_B).$$

C-D : combustion isobare réversible :

La variation d'enthalpie est égale à Q_{CD} .

$$Q_{CD} = n C_{p,m} (T_D - T_C).$$

D-E : détente adiabatique réversible donc $Q_{DE}=0$.

E-A : détente isochore : $W_{EA}=0$;

la variation d'énergie interne du gaz est égal à Q_{EA} .

$$Q_{EA} = n C_{v,m} (T_A - T_E).$$

4- Après avoir défini le rendement thermodynamique (ou efficacité thermodynamique) pour un moteur que l'on notera η , l'exprimer en fonction des températures et de γ .

rendement = |travail fourni| / énergie prélevée à la source chaude.

$$\eta = -W / (Q_{BC} + Q_{CD}).$$

Travail fourni au cours du cycle : W

énergie mise en jeu au cours du cycle : $Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{EA}$.

La variation d'énergie interne est nulle sur le cycle :

$$W + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{EA} = 0 \implies -W = Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{EA}$$

$$\eta = [Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{EA}] / [Q_{BC} + Q_{CD}] = 1 + Q_{EA} / [Q_{BC} + Q_{CD}]$$

$$\eta = 1 + \frac{C_{V,m}(T_A - T_E)}{C_{V,m}(T_C - T_B) + C_{P,m}(T_D - T_C)}$$

$$\eta = 1 + \frac{(T_A - T_E)}{(T_C - T_B) + \gamma(T_D - T_C)}$$

Exercice 33 :

$Q_{AB} = Q_{CD} = 0$ (transformation isentropique)

$$\eta = \left| \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} \right| = -\frac{W}{Q_{BC}} = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}}$$

Les transformations Q_{BC} et Q_{DA} étant isobares:

$$Q_{BC} = n C_p (T_C - T_B)$$

$$Q_{DA} = n C_p (T_A - T_D)$$

$$\text{D'où } \eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Au cours des transformations isentropiques AB et CD

$$P_A^{1-\gamma} (T_A)^\gamma = P_B^{1-\gamma} (T_B)^\gamma \quad \text{et} \quad P_C^{1-\gamma} (T_C)^\gamma = P_D^{1-\gamma} (T_D)^\gamma$$

Or $P_C = P_B$ et $P_A = P_D$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \implies \eta = 1 - \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\eta = 21,18 \%$$

Exercice 34 :

a) En appliquant le deuxième principe au cycle de Carnot, qui est basé sur des transformations idéales réversibles, on peut alors écrire l'égalité de Clausius-Carnot valable pour une machine de Carnot réversible ayant une source chaude à la température T_2 et une source froide à la température T_1 (l'entropie est conservée lors des transformations adiabatiques) :

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

b)

$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$ (Transformations adiabatiques pas d'échange thermique $Q_{BC} = Q_{DA}$)

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{CD} = \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} \quad (\text{deux transformations isothermes})$$

L'application du deuxième principe de la thermodynamique donne :

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$$

$$\implies \frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} + 0 + \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} + 0 = 0$$

$$\implies \frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} + \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} = 0$$

Exercice 35 :

A l'équilibre $\Delta Q = 0 \implies Q_{H_2O} + Q_{Pb} = 0$

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} C_{H_2O} \int_{T_{H_2O}}^{T_{\text{éq}}} dT = m_{H_2O} C_{H_2O} (T_{\text{éq}} - T_{H_2O})$$

$$Q_{Pb} = m_{Pb} C_{Pb} \int_{T_{Pb}}^{T_{\text{éq}}} dT = m_{Pb} C_{Pb} (T_{\text{éq}} - T_{Pb})$$

$$Q_{H_2O} + Q_{Pb} = m_{H_2O} C_{H_2O} (T_{\text{éq}} - T_{H_2O}) + m_{Pb} C_{Pb} (T_{\text{éq}} - T_{Pb}) = 0$$

$$T_{\text{éq}} = \frac{m_{H_2O} C_{H_2O} T_{H_2O} + m_{Pb} C_{Pb} T_{Pb}}{m_{H_2O} C_{H_2O} + m_{Pb} C_{Pb}}$$

$$T_{\text{éq}} = \frac{190 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (25 + 273,15) \text{ K} + 120 \text{ g} \cdot 0,0345 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (105 + 273,15) \text{ K}}{190 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1} + 120 \text{ g} \cdot 0,0345 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$T_{\text{éq}} = 299,85 \text{ K}$$

$$T_{\text{éq}} \approx 27 \text{ °C}$$

$$\Delta S = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{Pb}$$

$$\Delta S_{H_2O} = m_{H_2O} C_{H_2O} \int_{T_{H_2O}}^{T_{\text{éq}}} \frac{dT}{T} = m_{H_2O} C_{H_2O} \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_{H_2O}}$$

$$\Delta S_{Pb} = m_{Pb} C_{Pb} \int_{T_{Pb}}^{T_{\text{éq}}} \frac{dT}{T} = m_{Pb} C_{Pb} \ln \frac{T_{\text{éq}}}{T_{Pb}}$$

$$\Delta S = 190 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{299,85 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} + 120 \text{ g} \cdot 0,0345 \text{ cal} \cdot \text{g} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{299,85}{378,15}$$

$$\Delta S = 0,119 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 36 :

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

Pour un système isotherme ($\Delta U = 0$):

$$W + Q = 0 \implies Q = -W$$

$$\implies Q = PdV$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \int P \frac{dV}{T}$$

$$nRT = PV \implies \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = \int P \frac{dV}{T} = nR \int \frac{dV}{V}$$

$$\implies \Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

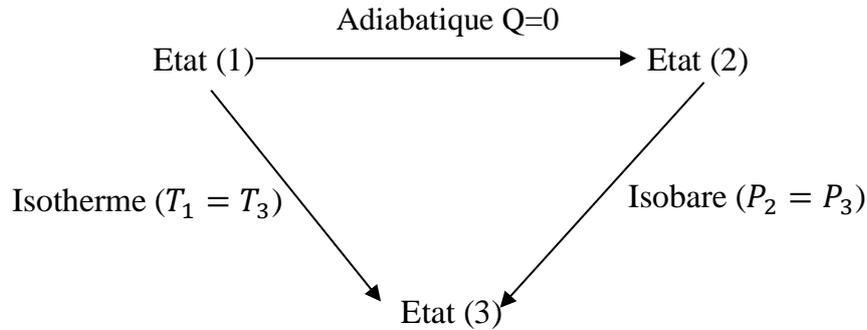
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{3,75 \text{ g}}{44 \text{ g.mol}^{-1}} \cdot 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{3,5 \text{ L}}{1,2 \text{ L}}$$

$$\Delta S = 0,75 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 37 :

On suppose un état intermédiaire (3)



$$\Delta S_{1-2} = \Delta S_{1-3} + \Delta S_{3-2}$$

Système Isotherme $\Delta T=0$ ($T_1 = T_3$)

$$\Delta S_{1-3} = \int \frac{dQ}{T} = nR \int_{V_1}^{V_3} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{1-3} = nR \ln \frac{V_3}{V_1} \implies \Delta S_{1-3} = nR \ln \frac{P_1}{P_3}$$

$$\implies \Delta S_{1-3} = nR \ln \frac{P_1}{P_3}$$

$$\implies \Delta S_{1-3} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (P_2 = P_3)$$

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

$$n = \frac{75 \text{ atm} \cdot 12,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273,15 + 215) \text{ K}}$$

$$n = 23,42 \text{ mol}$$

$$\Delta S_{1-3} = 23,42 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{75 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)$$

$$\Delta S_{1-3} = 840,27 \text{ J.K}^{-1}$$

Pour une transformation adiabatique $PV^\gamma = \text{Cst}$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \text{ ou}$$

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \implies T_2^\gamma = T_1^\gamma \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1-\gamma}$$

$$\implies T_2^\gamma = T_1^\gamma \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\gamma}$$

$$\implies T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$\implies T_2 = (273,15 + 215)K \left(\frac{75 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}} \quad (\text{gaz diatomique } \gamma = \frac{5}{3})$$

$$T_2 = 86,80 \text{ K}$$

Système Isobare $\Delta P=0$ ($P_2 = P_3$)

$$dQ_{3-2} = dU_{3-2} = nC_p dT$$

$$\Delta S_{3-2} = \int \frac{dQ}{T} = nRC_p \int \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{3-2} = nRC_p \int_{T_3}^{T_2} \frac{dT}{T} \implies \Delta S_{3-2} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_3}$$

$$\implies \Delta S_{3-2} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\implies \Delta S_{3-2} = n \left(\frac{\gamma R}{\gamma-1}\right) \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{Relation de Mayer } C_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1})$$

$$\implies \Delta S_{3-2} = 23,42 \text{ mol} \cdot \left(\frac{\frac{5}{3} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{\frac{5}{3}-1}\right) \cdot \ln \frac{86,80 \text{ K}}{(273,15+215)K}$$

$$\implies \Delta S_{3-2} = -840,28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{1-2} = \Delta S_{1-3} + \Delta S_{3-2}$$

$$= 840,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + (-840,28) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{1-2} = -0,01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 38 :

- Pour un système AB isochore ($V_A = V_B$)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ et } C_p - C_v = R$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma-1}$$

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

$$\implies \Delta U_{AB} = 0 + nC_v \Delta T$$

$$\implies \Delta U_{AB} = \frac{R}{\gamma-1} (T_B - T_A)$$

$$\implies \Delta U_{AB} = \frac{R}{\gamma-1} \left(\frac{P_B T_A}{P_A} - T_A\right)$$

$$\implies \Delta U_{AB} = \frac{R}{\gamma-1} T_A \left(\frac{P_B}{P_A} - 1\right)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nC_v dT}{T}$$

$$dS = \frac{R}{\gamma - 1} \left(\frac{dT}{T} \right)$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B}$$

- Pour un système BC isotherme ($T_B = T_C$) $\Delta U_{BC} = 0$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{(dU - dW)}{T} \\ &= \frac{(0 + PdV)}{T} = R \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{BC} = R \ln \frac{V_C}{V_B}$$

$$\Delta S_{BC} = R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

- Pour un système CA isobare ($P_C = P_A$)

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + Q_{CA}$$

$$\implies \Delta U_{CA} = -PdV + nC_p \Delta T$$

$$\implies \Delta U_{CA} = -P(V_A - V_C) + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_A - T_C)$$

$$\implies \Delta U_{CA} = -RT_A \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} T_A \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right)$$

$$\implies \Delta U_{CA} = RT_A \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - 1 \right)$$

$$\implies \Delta U_{CA} = -\frac{R}{\gamma - 1} T_A \left(\frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nC_p dT}{T}$$

$$dS = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \left(\frac{dT}{T} \right)$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_A}{T_C}$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = \frac{R}{\gamma - 1} T_A \left(\frac{P_B}{P_A} - 1 \right) + 0 - \frac{R}{\gamma - 1} T_A \left(\frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$$

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = 0$$

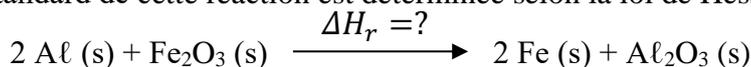
$$\Delta S_{\text{Cycle}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA}$$

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B} + R \ln \frac{P_B}{P_A} + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = R \ln \frac{P_A}{P_B} \left(\frac{1}{\gamma - 1} - 1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \quad \Delta S_{\text{Cycle}} = 0$$

Exercice 39 :

L'enthalpie standard de cette réaction est déterminée selon la loi de Hess:



$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \Delta H_f(\text{Fe}) - 2 \Delta H_f(\text{Al}) - \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\Delta H_r = -1670 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2(0) - 2(0) - (-822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \Delta H_r = -848 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 40 :

- Enthalpie :

D'après la loi de Kirchhoff

$$\begin{aligned} \Delta H_{773} &= \Delta H_{273} + \int_{273}^{773} C_p dT = \Delta H_{273} + \int_{273}^{773} (6,5 + 0,001 T) dT \\ &= \Delta H_{273} + 6,5(T_2 - T_1) + (1/2) * 0,001 * (T_2^2 - T_1^2) \quad \Delta H_{773} = 3511,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}; \end{aligned}$$

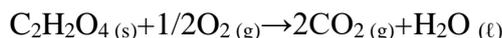
- Variation d'énergie interne:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U_{773} = \Delta H_{773} - \Delta nRT = 3511,5 - 1 * 2 * 773 \quad \Delta U_{773} = 1965,5 \text{ cal}$$

Exercice 41 :

La réaction de combustion de l'acide oxalique s'écrit :



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (\text{s})$, on applique la loi de Hess

$$\Delta H_r^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs}))$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle ($\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$).

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2(-393) + (-285) - (-1822) \quad \Delta H_r^\circ = 751 \text{ kJ}$$

Exercice 42 :

1- L'enthalpie standard de cette réaction à 650 °K

D'après la loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{650}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{650} C_p dT$$

$$\Delta H_{650}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{650} (\sum(C_{p_{Produits}} - C_{p_{Réactifs}})) dT$$

$$\Delta H_{650}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + (C_{p_{(CCl_4)}} + 4C_{p_{(HCl)}} - 4C_{p_{(Cl_2)}} - C_{p_{(CH_4)}})[650 - 298]$$

$$\Delta H_{650}^{\circ} = -401,13 \cdot 10^3 + 83,51 + 4(29,13) - 4(33,95) - 35,71[650 - 298]$$

$$\Delta H_{650}^{\circ} = -401,13 \cdot 10^3 + \{83,51 + 4(29,13) - 4(33,95) - 35,71\} [650 - 298]$$

$$\Delta H_{650}^{\circ} = -391,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- L'enthalpie standard de formation de CCl_4 (g).

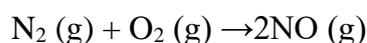
$$\Delta H_r^{\circ} = \sum(\Delta H_f^{\circ}(\text{Produits}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Réactifs}))$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_4) + 4(\Delta H_f^{\circ}(\text{HCl})) - 4(\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2)) - (\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4))$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_4) = \Delta H_r^{\circ} - 4(\Delta H_f^{\circ}(\text{HCl})) + 4(\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2)) + (\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4))$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_4) = -401,13 - 4(-92,4) + 4(0) + (-74,5) \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2) = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Corps purs)}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CCl}_4) = -106,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 43 :

Enthalpie libre standard $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ de la réaction :

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2(21,6 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 - 0 \quad \Delta H_{r,298}^{\circ} = 43,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2S_{298}^{\circ}(\text{NO}) - S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) - S_{298}^{\circ}(\text{O}_2)$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2(50,34) - 45,77 - 49,00 \quad \Delta S_{r,298}^{\circ} = 5,91 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298}^{\circ}$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 43,210^3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} * (5,91 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 41,439 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta G_{r,298}^{\circ} > 0 \text{ (la réaction est impossible dans le sens 1)}$$

Exercice 44 :

1-



$$\Delta H_r^\circ = \Sigma(\Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs}))$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{PbO}) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{PbS}) - (3/2) \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = -217,4 + (-296,8) - (-100,4) - (3/2) \cdot 0$$

$$\Delta H_r^\circ = -413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réaction exothermique ($\Delta H_r^\circ < 0$)

2-

D'après la loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{1223}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1223} C_p dT$$

$$C_p = \Sigma(C_p(\text{Produits}) - C_p(\text{Réactifs}))$$

$$C_p = C_p(\text{PbO}) + C_p(\text{SO}_2) - C_p(\text{PbS}) - (3/2) C_p(\text{O}_2)$$

$$C_p = 45,8 + 51,1 - 49,5 - (3/2) \cdot 34,24$$

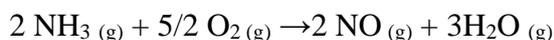
$$C_p = -3,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1223}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1223} C_p dT$$

$$\Delta H_{1223}^\circ = -413 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (-3,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(1223 - 298) \text{ K}$$

$$\Delta H_{1223}^\circ = -416,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3- Si on dépasse la température de fusion de PbS, on se peut plus appliquer Kirchhoff car il y a un changement d'état à prendre en compte.

Exercice 45 :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = -109 \text{ kcal}$$

Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation de l'ammoniac

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NO}(g)) + 3 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - 2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3(g))$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3, g) = -11 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{NH}_3, g) = -45,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- L'enthalpie standard de cette réaction à 550°C



D'après la loi de Kirchhoff

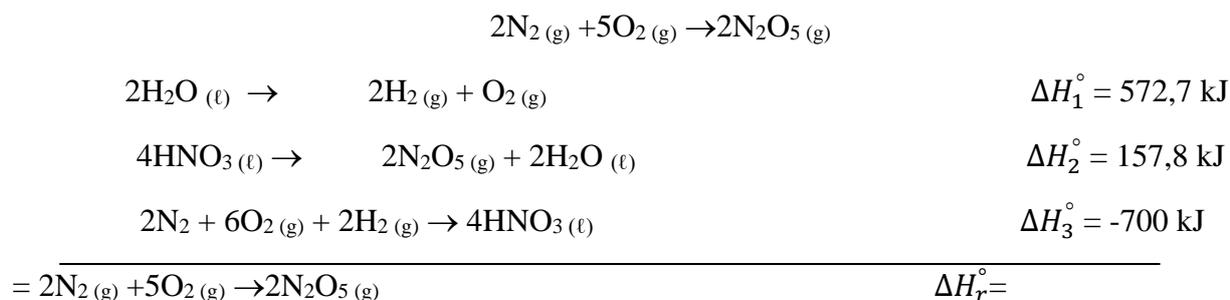
$$\Delta H_{823}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{823} C_p dT$$

$$\Delta H_{823}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{823} (\Sigma(C_{p\text{Produits}} - C_{p\text{Réactifs}})) dT$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{823}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (Cp_{(NH_3)} - 1/2Cp_{(N_2)} - 3/2Cp_{(H_2)}) dT \\ &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (29,72 + 2,5 \times 10^{-2}T - 13,92 - 0,21 \times 10^{-2}T - 40,87 - 0,48 \times 10^{-2}T) dT \\ &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{823} (-25,08 + 1,81 \times 10^{-2}T) dT \\ &= -45,98 \times 10^3 - 25,08[823 - 298] + (1/2) \times 1,81 \times 10^{-2}([823]^2 - [298]^2) \\ \Delta H_{823}^{\circ} &= -53,82 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 46 :

L'enthalpie de réaction :



$$\Delta H_r^{\circ} = -\Delta H_1^{\circ} - 2\Delta H_2^{\circ} + 4\Delta H_3^{\circ}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = -(-572,7) - 2(-78,9) + 4(-175)$$

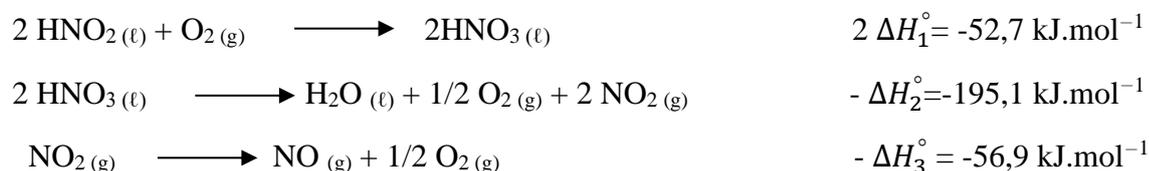
$$\Delta H_r^{\circ} = 30,5 \text{ kJ}$$

Exercice 47 :

Calculez l'enthalpie standard de réaction de la décomposition



sachant que :



$$\Delta H_{\text{décomp}}^{\circ}(\text{HNO}_2) = 2\Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{décomp}}^{\circ}(\text{HNO}_2) = 2(-52,7 \text{ kJ.mol}^{-1}) - (-195,1 \text{ kJ.mol}^{-1}) - (-56,9 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta H_{\text{décomp}}^{\circ}(\text{HNO}_2) = 146,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 48 :L'enthalpie $\Delta_R H^{\circ}, 298$ de la réaction :



$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298(4)} = \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298(1)} + 3\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298(2)} - \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298(3)}$$

$$= -283 + 3(-241,8) + 803,2$$

$$= -206,23 \text{ kJ}$$

(Réaction Exothermique $\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298(4)} < 0$)

L'énergie interne $\Delta_{\text{R}}\text{U}^{\circ}_{,298}$ de la réaction :

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298} = \Delta_{\text{R}}\text{U}^{\circ}_{,298} + \text{RT} \Delta n$$

Δn est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

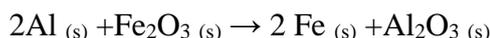
$$= 2 - 4 = -2$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{U}^{\circ}_{,298} = -206,23 - (8,31/1000) (298) (-2)$$

$$= -201,28 \text{ kJ}$$

Exercice 49 :

L'enthalpie molaire standard de réduction de l'oxyde de fer est :



$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298} = \sum n_i \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298} (\text{produits}) - \sum n_j \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298} (\text{réactifs})$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298} = 2 \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Fe},\text{s})} + \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{s})} - 2 \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Al},\text{s})} - \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s})}$$

L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle ($\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Fe},\text{s})} = 0$ et $\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Al},\text{s})} = 0$)

$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ}_{,298} = \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{s})} - \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{,298(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s})}$$

$$= -202,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 50 :

L'enthalpie de formation de l'eau (gaz) est associée à la réaction suivante :



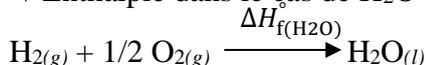
$$2 E_{\text{O}-\text{H}} = E_{\text{H}-\text{H}} + 1/2 E_{\text{O}=\text{O}} + \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})g}^\circ = 2 E_{\text{O-H}} - E_{\text{H-H}} - 1/2 E_{\text{O=O}}$$

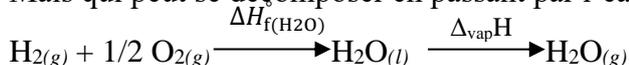
$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})g}^\circ = 2(-464) - (-436) - 1/2(-497)$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})g}^\circ = -243 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

*/ Enthalpie dans le cas de H₂O (liquide)



Mais qui peut se décomposer en passant par l'eau liquide :



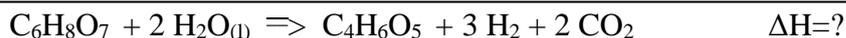
$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})g}^\circ = \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})l}^\circ + \Delta_{\text{vap}}H_{(\text{H}_2\text{O})l}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})l}^\circ = \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})g}^\circ - \Delta_{\text{vap}}H_{(\text{H}_2\text{O})l}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})l}^\circ = -243 \text{ kJ.mol}^{-1} - 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})l}^\circ = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- l'enthalpie de conversion de l'acide citrique en acide malique

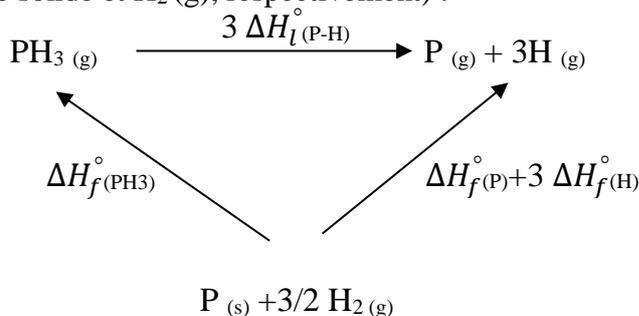


$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 3\Delta H_3$$

$$= -1985 - (-1340) - 3*(-286) \quad \Delta H = 213 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 51 :

L'atomisation de la phosphine PH₃(g) permet de déterminer l'énergie de liaison P-H (un cycle thermodynamique peut aider, il consiste à introduire le phosphore et l'hydrogène dans leurs états standards, c'est-à-dire solide et H₂(g), respectivement) :



Ainsi :

$$\Delta H_{\text{atom}}^\circ = -3\Delta H_l^{\text{(P-H)}}$$

$$= \Delta H_f^{\text{(P)}} + 3\Delta H_f^{\text{(H)}} - \Delta H_f^{\text{(PH}_3)}$$

$$= 333,9 + 3(218,0) - 20,9$$

$$= 967 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_l^\circ (\text{P-H}) = (-1/3) \Delta H_{atom}^\circ$$

$$\Delta H_l^\circ (\text{P-H}) = (-1/3) 967$$

$$\Delta H_l^\circ (\text{P-H}) = -322,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

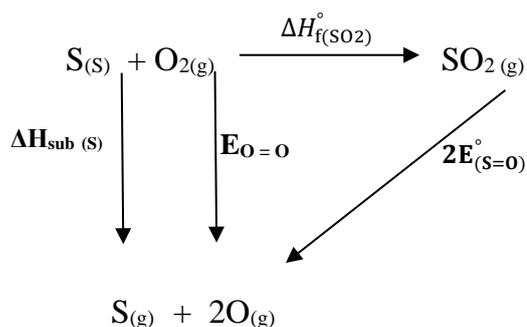
$$\Delta H_l^\circ (\text{P-H}) < 0 \text{ (Exothermique)}$$

Exercice 52 :

1- La réaction de formation de $\text{SO}_{2(g)}$ à 298K et 1bar



2-



2- L'enthalpie de formation $\Delta H_{f(S=O)}^\circ$

$$\Delta H_{f(\text{SO}_2)}^\circ + 2 E_{\text{S}=\text{O}} = \Delta H_{\text{sub}(S)} + E_{\text{O}=\text{O}}$$

$$E_{(\text{S}=\text{O})}^\circ = 0,5 \times (\Delta H_{\text{sub}(S)} + E_{\text{O}=\text{O}} - \Delta H_{f(\text{SO}_2)}^\circ)$$

$$E_{(\text{S}=\text{O})}^\circ = (0,5)(+222,8 + 497 + 296,8)$$

$E_{(\text{S}=\text{O})}^\circ = 508,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et par suite l'enthalpie de formation de S=O est $-508,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

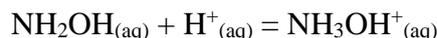
$$\Delta H_{f(\text{S}=\text{O})}^\circ = -508,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 53 :

La variation de l'entropie et de l'enthalpie est régie par la thermodynamique, et il est courant d'utiliser la notion d'enthalpie libre ($G = H - T * S$) pour déterminer les conditions de changement de phase d'un corps pur à pression et composition chimique constantes. Un corps pur est solide à basse température et liquide à haute température sous une pression donnée en raison des variations d'entropie (désordre) et d'enthalpie (énergie) du système. À basse température, les particules dans un solide sont maintenues en place par des forces intermoléculaires, ce qui donne un état ordonné (entropie plus faible). À mesure que la température augmente, l'apport d'énergie thermique permet aux particules de devenir plus désordonnées, conduisant à un état liquide. Cela signifie que l'entropie l'emporte à haute température, tandis que l'enthalpie prédomine à basse température, déterminant ainsi l'état physique du corps pur.

Exercice 54 :

La réaction de protonation de l'hydroxylamine NH_2OH dans l'eau est la suivante :



En appliquant la loi de HESS à l'enthalpie libre de réaction, il vient :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ_{(\text{NH}_3\text{OH}^+_{(\text{aq})})} - \Delta_f G^\circ_{(\text{NH}_2\text{OH}_{(\text{aq})})} - \Delta_f G^\circ_{(\text{H}^+_{(\text{aq})})}$$

Soit numériquement :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -57,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 23,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -34,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Donc, l'enthalpie libre standard de la réaction de protonation de l'hydroxylamine est d'environ $-34,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 55 :

1- Pour que la dissolution de NH_4Cl dans l'eau se produise spontanément, la variation d'entropie libre (ΔG) doit être négative, c'est-à-dire que $\Delta G < 0$.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$$

$$\implies \Delta S^\circ > \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

2- La valeur minimale de la variation d'entropie :

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \frac{\Delta H^\circ}{T} \\ &= \frac{3,49 \cdot 10^3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}}{(35 + 273,15)\text{K}} \end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ = 11,32 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

3- Le signe de la variation d'entropie : $\Delta S > 0$

Exercice 56 :

1- La loi de Hess appliquée à cet équilibre nous permet de calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ_{(\text{H}_2)} + 1/2\Delta H_f^\circ_{(\text{O}_2)} - \Delta H_f^\circ_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta H_r^\circ = 285,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Endothermique ($\Delta H_r^\circ > 0$)

2- Calculons l'entropie standard de la réaction :

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_f^\circ_{(\text{H}_2)} + 1/2\Delta S_f^\circ_{(\text{O}_2)} - \Delta S_f^\circ_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta S_r^\circ = 130,46 + 1/2(204,82) - 69,87$$

$$\Delta S_r^\circ = 163 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Désordre augmente ($\Delta S_r^\circ > 0$)

3- D'après la définition de la variation d'enthalpie libre standard, nous pouvons calculer sa valeur :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 285,58 \cdot 10^3 - (298 \times 163)$$

$$\Delta G_r^\circ = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice 57 :

a. L'affinité standard se calcule à partir des variations d'enthalpie libre molaire standard des produits et des réactifs de la réaction, soit :

$$A^0 = 2 \Delta G_{f, \text{Al(OH)}_3(\text{s})}^\circ - \Delta G_{f, \text{Al}_2(\text{O})_3(\text{s})}^\circ - 3 \Delta G_{f, \text{(H}_2\text{O)}(\text{l})}^\circ$$

$$A^0 = 2(-1128) - (-1583) - 3(-236,6)$$

$$A^0 = 36,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b. La valeur de l'affinité standard étant positive, nous en déduisons que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, c'est-à-dire vers la décomposition de l'hydroxyde d'aluminium. Ce composé est donc instable.

Exercice 58 :

La variation d'énergie libre de Gibbs-Helmholtz (ΔF) à une température T peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta F = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$$

où ΔU° est l'énergie interne standard de réaction et ΔS° est l'entropie standard de réaction à la température T. Nous disposons déjà de ΔH° , mais nous devons calculer ΔS° . Nous pouvons utiliser l'équation thermodynamique suivante :

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Pour cela, nous allons réarranger l'équation pour isoler ΔS° :

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T$$

Maintenant, nous pouvons utiliser les données que nous avons pour calculer ΔS° :

$$\Delta S^\circ = (-10,0 \text{ kJ.mol}^{-1} - (-30,0 \text{ kJ.mol}^{-1})) / 300 \text{ K}$$

$$\Delta S^\circ = (20,0 \text{ kJ.mol}^{-1}) / 300 \text{ K} \quad \Delta S^\circ = 0,0667 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

L'énergie interne $\Delta_R U^\circ_{,298}$ de la réaction :

$$\Delta_R H^\circ_{,298} = \Delta_R U^\circ_{,298} + RT \Delta n$$

Δn est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

$$= 1-2 = -1$$

$$\Delta_R U^\circ_{,298} = (-10,0 \text{ kJ.mol}^{-1}) - (8,31/1000) (298) (-1)$$

$$= -7,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Maintenant que nous avons ΔH° et ΔS° , nous pouvons calculer ΔF à 300 K :

$$\Delta F = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ$$

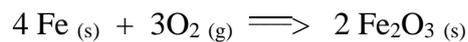
$$\Delta F = -7,50 \text{ kJ.mol}^{-1} - (300 \text{ K}) * (0,0667 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$$\Delta F = -7,50 \text{ kJ.mol}^{-1} - 20,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta F \approx -27,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Donc, la variation d'énergie libre de Gibbs-Helmholtz (ΔF) à 300 K pour ce processus est d'environ -- 27,51 kJ.mol⁻¹.

Exercice 59 :



1- La variation de l'enthalpie :

Δn est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux

$$\Delta n = \sum n_i (\text{produits gazeux}) - \sum n_j (\text{réactifs gazeux})$$

$$= 0-3 = -3$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + RT \Delta n = -1642570 + 8,314 * 298 * (-3)$$

$$= -1650 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H^\circ_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \rightleftharpoons \Delta H^\circ_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \Delta H^\circ / 2 = -825 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

2- La variation de l'énergie libre de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} - [3 S^\circ_{(\text{Fe})} + 4 S^\circ_{(\text{O}_2)}] = 2 * 87 - (3 * 205 + 4 * 27) = -549 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta F^\circ = -1642570 - 298 * (-549) = -1479 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$\Delta F^\circ < 0$ (la réaction se produit dans le sens direct).

Références

- R. Bédoret. Thermodynamique fondamentale: Cours et problèmes résolus. Ellipses, 2013. ISBN: 9782729883096.
- K. Nabih, R. K. Albina, F. Cherkaoui. Exercices et problèmes corrigés de thermodynamique chimique, 2013. 78-9981-26-450-4.
- R. Taillet. Thermodynamique: Mémento. De Boeck 2010. ISBN: 978-2-8041-0170-1.
- J. N. Foussard, E. Julien, S. Mathé. Thermodynamique 2e édition - Cours et exercices corrigés. Dunod, 2010.
- F. Doumenc. Éléments de thermodynamique et thermique, Université Pierre et Marie Curie, 2008-2009.
- S. Beaumont. Tous les exercices de chimie pc. Dunod, Paris 2008, ISBN 978-2-10-053966-6.
- B. Fosset, J. Baudin, F. Lahitète, V. Prévost. Cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, 2008, ISBN 978-2-10-053789-1.
- M. Benchidmi. Thermochimie-Équilibres chimiques. Université Mohammed V- Agdal-Maroc, 2005-2006.
- M. Gruia. Thermodynamique chimique, Rappels de cours, Exercices corrigés. Ellipses Marketing, 2001, ISBN : 2-7298-6975-1.
- M. A. Oturan, M. Robert. Thermodynamique chimique. Presses Universitaires de Grenoble, 1997.