

LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

PART I: (L'ENTROPIE S)

EXERCICE N°1

Un piston, muni d'une vanne, sépare en deux compartiments un récipient adiabatique. A l'état initial, le piston est complètement à gauche, la vanne est fermée et le premier compartiment contient deux moles de gaz parfait à T_0 , $2P_0$. La pression extérieure vaut P_0 , on ouvre la vanne.

- 1- Déterminer l'état final du gaz.
- 2- Calculer la variation d'entropie du gaz.
- 3- Que valent l'entropie créée ΔS_{Cr} et l'entropie échangée ΔS_{ech} .

On donne : $T_0=300K$, $R=8.314 J/mol.K$, $\gamma= 5/3$.

EXERCICE N°2

1. a)- Calculer la variation d'entropie de **2 moles** de gaz parfait qui se détend de **30 à 50 litres** de manière isotherme et irréversible.
b)- Calculer l'entropie créée.
2. Même question que celle de **1-a**, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de **300 °K à 278 °K**.

On donne $C_v = 5 \text{ cal/mol.K}$.

EXERCICE N°3

On comprime une mole de gaz monoatomique ($\gamma= 5/3$), supposé parfait, de la pression $P_0=1 \text{ atm}$ à $P_1=10 \text{ atm}$ de façon réversible, à la température $T_0=450K$; puis, on détend le gaz adiabatiquement, de façon réversible, jusqu'à la pression P_0 . On recommence N fois cette opération

Calculer:

- 1- La variation d'entropie ΔS_1 , au cours d'une opération, et la variation d'entropie ΔS_N , après N opération successive.
- 2- La température finale T_N atteinte et la variation de l'énergie interne ΔU après N opérations.

On donne le nombre d'opérations ($N=5$).

II PARTIE : application du deuxième principe aux réactions chimiques (entropie (S) et enthalpie libre (G))

EXERCICE N°4

1. Quelle est l'entropie absolue molaire standard de l'eau à $25^\circ C$, sachant que : $S^\circ_{273} (H_2O, s) = 10,26 \text{ cal/mol.K}$

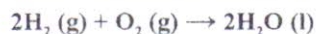
$\Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273} (H_2O, s \leftrightarrow H_2O, l) = 1440 \text{ cal/mol}$

$C_p (H_2O, l) = 11,2 + 7,17 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/mol.K}$

2. Quelle est l'entropie molaire standard de formation de l'eau à $25^\circ C$, sachant que : $S^\circ_{298} (H_2, g) = 31,21 \text{ u.e}$, $S^\circ_{298} (O_2, g) = 49,00 \text{ u.e}$.

(Unité d'entropie : $u.e = \text{cal/mol.K}$)

3. Calculer la variation d'entropie standard accompagnant la réaction suivante à $25^\circ C$:



- a) En utilisant les entropies molaires standards de formation ΔS_f° .
- b) En utilisant les entropies molaires standards absolues S° .

EXERCICE N°5

On mélange dans une enceinte adiabatique **360 g** d'eau à $25^\circ C$ avec **36 g** de glace à $0^\circ C$.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide : $C_p (H_2O, l) = 75,25 \text{ J/mol.K}$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace : $\Delta H^\circ_{\text{fusion}, 273} (H_2O, s) = 5,94 \text{ kJ/mol}$

EXERCICE N°6

Le carbonate de calcium CaCO_3 (solide) se décompose selon la réaction :



- a)- Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards ?
b)- A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

On donne : les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires absolues à l'état standard :

Composés	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{CaO} (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$
$\Delta H_{f,298}^\circ (\text{kJ. mol}^{-1})$	-1210,11	-393,14	-634,11
$S_{298}^\circ (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$	92,80	213,60	39,71

EXERCICE N°7

L'oxyde de vanadium IV (V_2O_4) existe sous de variétés allotropiques notées α et β .

Le composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est stable au-dessus de 345K.

La chaleur spécifique molaire du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\beta)$ est supérieure de 1,25 J/mol.K à celle du composé $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha)$ à toute température.

Calculer l'enthalpie libre molaire standard de la transformation (ΔG°_{298}) : $\text{V}_2\text{O}_4(\alpha) \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4(\beta)$

Sachant que pour cette transformation $\Delta H^\circ_{345} = 8610 \text{ J/mol}$

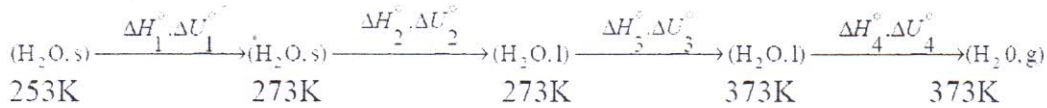
Exercice d'application

- 1- Ecrire l'expression de la différentielle de l'entropie d'une mole de gaz parfait, en fonction : température T et volume V, et des dérivées partielles de l'énergie interne U du gaz.
- 2- Montrer que l'entropie S est une fonction d'état.

D.TAHARCHAUCHE

Solution :

Exercice 1:



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^\circ = \int_{253}^{273} m C_p(\text{H}_2\text{O}, s) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^\circ = 10 \cdot 0.5 \cdot (273 - 253) = 100 \text{ cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H_2^\circ = m \Delta H_{\text{fusion}}^\circ$

$$\Delta H_2^\circ = 10 \cdot 80 = 800 \text{ cal.} \quad \text{soit } \Delta H_2^\circ = m L_f = (L_f = \text{chaleur}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} m C_p(\text{H}_2\text{O}, l) dt$$

$$\Delta H_3^\circ = 10 \cdot 1 \cdot (373 - 273) = 1000 \text{ cal.}$$

d) L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H_4^\circ = m \Delta H_{\text{vap}}^\circ$

$$\Delta H_4^\circ = 10 \cdot 539 = 5390 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est : $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_i^\circ = 7290 \text{ cal.}$

a) $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(PV)$

$$\Delta(PV) = P \Delta V = 0 \quad \text{car à pression constante nous avons : } V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0 \Rightarrow \Delta H_1^\circ = \Delta U_1^\circ = 100 \text{ cal.}$$

b) $\Delta U_2^\circ = \Delta H_2^\circ - P [V(l)_{273} - V(s)_{273}]$

$$\begin{aligned}
 V(l)_{273} - V(s)_{273} &= (18 - 19.6) = -1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta U_2^\circ &= 800 - [1.013 \cdot 10^5 \cdot (-1.6 \cdot 10^{-6})] / 4.18 \cdot 18 = 800 - 2.15 \cdot 10^{-3} \approx \Delta H_2^\circ \\
 \Delta U_2^\circ &\approx 800 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

c) $\Delta U_3^\circ = \Delta H_3^\circ = 1000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta(PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides)

d) $\Delta U_4^\circ = \Delta H_4^\circ - P (V_g - V_l)$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0.082 \cdot 373 = 16.99 \text{ L}$$

$$V_g - V_l \approx V_g = 16.99 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta U_4^\circ = \Delta H_4^\circ - P V_g$$

$$\Delta U_4^\circ = 5390 - [(1.013 \cdot 10^5 \cdot 16.99 \cdot 10^{-3}) / 4.18] = 4979 \text{ cal.}$$

$$PV_g \text{ en calorie} \quad 1 \text{ cal.} = 4.18 \text{ J}$$

e) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau ΔU° est

$$\Delta U^\circ = \sum \Delta U_i^\circ = 6879 \text{ cal.}$$

1

Exercice 2

La différence entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction est :

$$\Delta H - \Delta U = RT \Delta n_g$$

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

a) On suppose qu'à la température de 273K, l'eau est à l'état solide, donc $\Delta n_g = 2-3 = -1$ donc $\Delta n_g(273K) = -1$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = -1.8,31.273 = -2268,63J = -2,268kJ$$

b) $\Delta n_g(298K) = 2-4 = -2$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta U = (-2).8,31.298 = -4952,76J = -4,952kJ$$

Les valeurs sont différentes pour la même réaction. C'est pourquoi il est toujours important de préciser l'état physique des corps des réactions chimiques.

Exercice 3



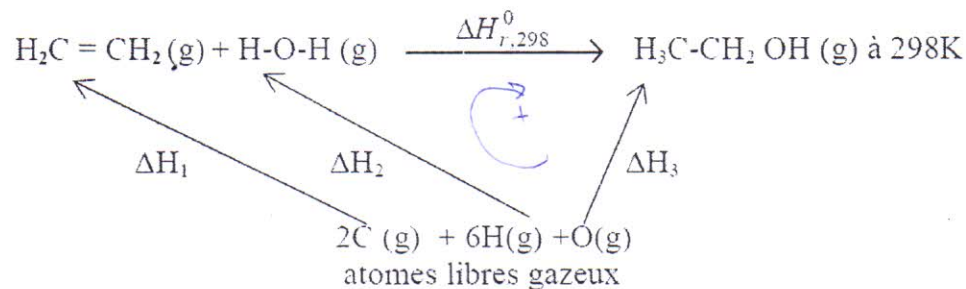
a) D'après la loi de Hess, l'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \Delta h_f^{\circ}{}_{298}(C_2H_5OH, g) - \Delta h_f^{\circ}{}_{298}(C_2H_4, g) - \Delta h_f^{\circ}{}_{298}(H_2O, g)$$

$$\Delta H_r^{\circ}{}_{298} = -234,1 - (33,6) - (-242,4) = -25,3 \text{ kJ}$$

b) Tous les corps sont à l'état gazeux. Donc pour calculer l'enthalpie de réaction, on peut appliquer la loi de Hess en fonction des énergies de liaison ou la méthode du cycle.

$$\Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \sum n_i \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des produits gazeux}) - \sum n_j \Delta h_{298}^{\circ}(\text{liaisons des réactifs gazeux})$$



La méthode du cycle

$$\Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 4\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C=C)$$

$$\Delta H_1^{\circ} = [4(-413,8) - 611,8] = -2267 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2\Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_2^{\circ} = 2(-459,8) = -919,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = 5\Delta h_{298}^{\circ}(C-H) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-O) + \Delta h_{298}^{\circ}(C-C) + \Delta h_{298}^{\circ}(O-H)$$

$$\Delta H_3^{\circ} = -3105,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} = 79 \text{ kJ}$$

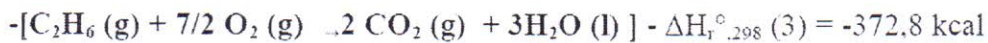
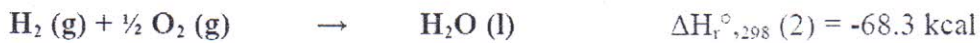
c) La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées. On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules. Ex (La valeur tabulée de C-H correspond a une énergie de liaison «moyenne» calculée a partir de plusieurs hydrocarbures. En général, il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement.)

Exercice 4

1) Pour calculer l'enthalpie $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ de la réaction on applique :

La méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298\text{K}$$



$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (1) + \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) - \Delta H_{r,298}^{\circ} (3)$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -332,0 - 68,3 + 372,8 = -27,5 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = -27,5 \text{ kcal}$$

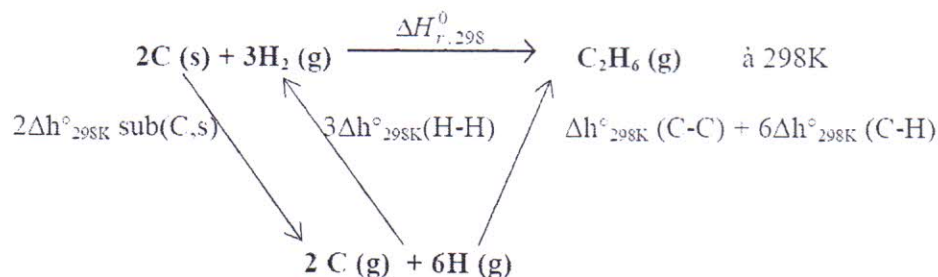
2) La chaleur de formation de $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$ est :

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} (4) = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = \Delta H_{r,298}^{\circ} (4) + \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = -19,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

3) La chaleur de formation de la liaison C - C est :

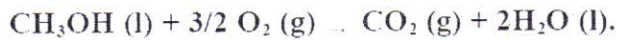


$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}))$$

$$\Delta h_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) = 2\Delta h_{\text{sub},298}^{\circ} (\text{C},\text{s}) - 3\Delta h_{298}^{\circ} (\text{H}-\text{H}) + \Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{C}) + 6\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta h_{298}^{\circ} (\text{C}-\text{C}) = -76,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice 5



$$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ car la chaleur est libérée } (\Delta H_{r,298}^\circ < 0)$$

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

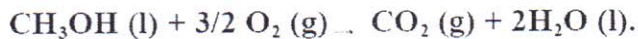
$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O,l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

$$\text{On trouve } \Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$$

On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique

3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

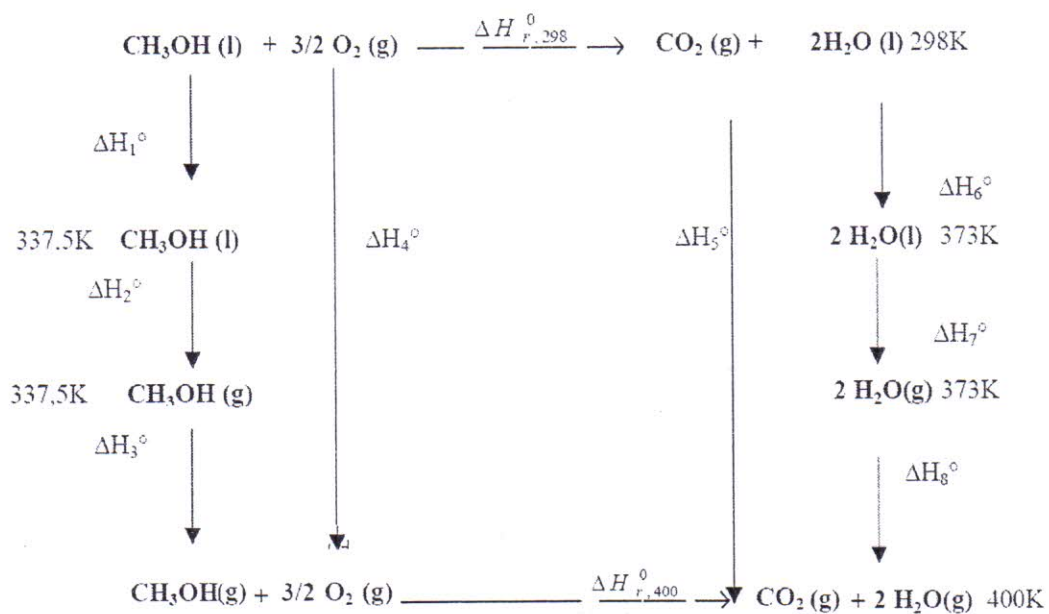
Connaissant $\Delta H_{r,298K}^\circ$ de la réaction :



On calcul $\Delta H_{r,400K}^\circ$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.

On forme le cycle suivant :



$$\sum \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_{400K} - \Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_7 - \Delta H^\circ_8 = 0$$

$$\Delta H^\circ_{r,400K} = \Delta H^\circ_{r,298} + \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6 + \Delta H^\circ_7 + \Delta H^\circ_8 - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{298}^{337.5} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, l) dT$$

$$\Delta H^\circ_1 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_2 = n \cdot \Delta h^\circ_{\text{vap},337.5}(\text{CH}_3\text{OH}, l) \quad \Delta H^\circ_2 = 1,35,4 \cdot 10^3 = 35400 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{337.5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) dT \quad \Delta H^\circ_3 = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(\text{O}_2, g) dT \quad \Delta H^\circ_4 = 3/2(34,7)(400 - 298) = 5309,1 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_5 = \int_{298}^{1273} C_p(\text{CO}_2, g) dT \quad \Delta H^\circ_5 = 36,4 (400 - 298) = 3712,8 \text{ J}$$

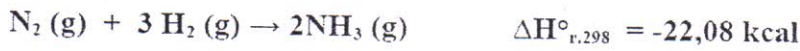
$$\Delta H^\circ_6 = \int_{298}^{373} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, l) dT \quad \Delta H^\circ_6 = 2,75,2 (373 - 298) = 11280 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_7 = 2 \Delta h^\circ_{\text{vap},373}(\text{H}_2\text{O}, l) \quad \Delta H^\circ_7 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ_8 = \int_{373}^{400} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, g) dT \quad \Delta H^\circ_8 = 2,38,2 (400 - 373) = 2062,8 \text{ J}$$

$$\text{On trouve alors } \Delta H^\circ_{r,400} = -667420,45 \text{ J} = -667,42 \text{ kJ}$$

Exercice 6 .



On applique la loi de Kirchhoff

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

On trouve $\Delta C_p = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \cdot 10^3 T + 8,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ kcal.}$$