

Exercice 1:

I/

H_2	Robinet	CH_4
$P_1 = 5 \text{ atm}$	\otimes	$P_2 = 40 \text{ atm}$
$V_1 = 10 \text{ l}$	fermé	$V_2 = 40 \text{ l}$
$T_1 = 250 \text{ K}$		$T_2 = 300 \text{ K}$

1. L'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$ avec :

• P: pression du gaz . $[P] \equiv Pa \equiv N \cdot m^{-2}$ ou atm ou bar ou mmHg ou torr
sachant que : $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 Pa = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

• V: volume du gaz . $[V] \equiv m^3$ ou l
sachant que $1 m^3 = 10^3 l$

• n : nombre de moles du gaz . $[n] \equiv mol$

• T: température du gaz . $[T] \equiv K$
sachant que : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

• R: constante des gaz parfaits
sachant que $R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $8,31 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $2 \text{ cal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Calcul des masses d' H_2 et de CH_4 contenus dans chaque récipient:

Dans le 1^{er} récipient contenant H_2 : $P_1 V_1 = n_1 R T_1 \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$

$$\text{donc : } n_1 = \frac{5 \times 10}{0,082 \times 250} = 2,44 \text{ mol}$$

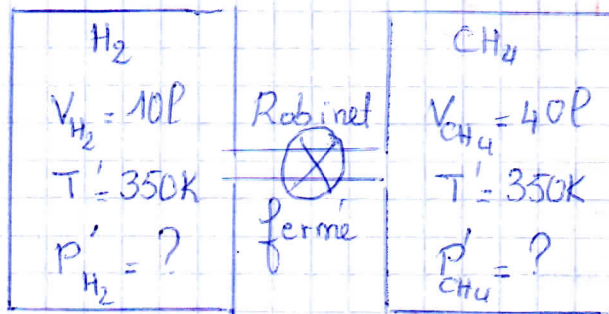
$$\text{et } n_{H_2} = n_1 = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = 2,44 \text{ mol} \Rightarrow m_{H_2} = n_{H_2} M_{H_2} = 2,44 \times 2 \Rightarrow m_{H_2} = 4,88 \text{ g}$$

Dans le 2^{ème} récipient contenant CH_4 : $P_2 V_2 = n_2 R T_2 \Rightarrow n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_2}$

$$\text{donc : } n_2 = n_{CH_4} = \frac{40 \times 40}{0,082 \times 300} = 65,04 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \Rightarrow m_{CH_4} = n_{CH_4} M_{CH_4} = 65,04 \times 16 \Rightarrow m_{CH_4} = 1040,64 \text{ g}$$

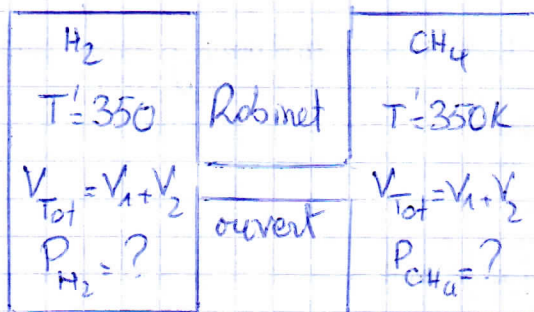
3. Calcul de la pression de H₂ et de CH₄ après chauffage:



$$P'_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} RT' \Rightarrow P'_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT'}{V_{H_2}} = \frac{2,44 \times 0,082 \times 350}{10} \Rightarrow P'_{H_2} = 7 \text{ atm}$$

$$P'_{CH_4} V_{CH_4} = n_{CH_4} RT' \Rightarrow P'_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} RT'}{V_{CH_4}} = \frac{65,04 \times 0,082 \times 350}{40} \Rightarrow P'_{CH_4} = 46,66 \text{ atm}$$

4.a



Lorsqu'on met les deux récipients en communication, les deux gaz vont se mélanger.

4.a - Le mélange deux gaz est homogène (une seule phase).

4.b. Variables extensives: elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives (paramètres de quantité).

Variables intensives: elles sont indépendantes de la quantité de matière du système. Ces variables sont non additives (paramètres de qualité).

Pression: intensive

Température: intensive

Volume: extensive

Fraction molaire: $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$: $\frac{\text{extensive}}{\text{extensive}} = \text{intensive}$

4.c. Calcul des pressions partielles de chaque gaz:

Le volume total: $V_{\text{Tot}} = V_1 + V_2 = 10 + 40 = 50 \text{ l}$

$$P_{H_2} V_{\text{tot}} = n_{H_2} RT' \Rightarrow P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT'}{V_{\text{tot}}} = \frac{2,44 \times 0,082 \times 350}{50} \Rightarrow P_{H_2} = 1,4 \text{ atm}$$

-2-

$$P_{\text{CH}_4} V_{\text{tot}} = n_{\text{CH}_4} RT' \Rightarrow P_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4} RT'}{V_{\text{tot}}} = \frac{65,04 \times 0,082 \times 350}{50} \Rightarrow P_{\text{CH}_4} = 37,3 \text{ atm}$$

• Calcul de la pression totale:

$$P_{\text{tot}} = \sum P_i = P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} \Rightarrow P_{\text{tot}} = 38,7 \text{ atm}$$

$$P_{\text{tot}} = 38,7 \text{ atm}$$

Sachant que: $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$P_{\text{tot}} = 39,20 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

$$P_{\text{tot}} = 39,20 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{tot}} = 29412 \text{ mmHg}$$

exercice II

$$m_{\text{air}} = 1 \text{ Kg} \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{x}_{\text{N}_2} = 76,8\% \\ \bar{x}_{\text{O}_2} = 23,2\% \end{array} \right.$$

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

1. Détermination de la fraction molaire de chaque constituant:

$$\bar{x}_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}} = 0,768 \quad \text{et} \quad \bar{x}_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}} = 0,232$$

$$x_{\text{N}_2} = ? \quad \text{et} \quad x_{\text{O}_2} = ?$$

$$\text{Prenons: } \bar{x}_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}} \Rightarrow m_{\text{N}_2} = \bar{x}_{\text{N}_2} (m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2}) = \bar{x}_{\text{N}_2} \times m_{\text{air}}$$

$$m_{\text{N}_2} = 0,768 \times 10^3 \Rightarrow m_{\text{N}_2} = 768 \text{ g}$$

$$\text{De même: } \bar{x}_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2}} \Rightarrow m_{\text{O}_2} = \bar{x}_{\text{O}_2} \times m_{\text{air}} = 0,232 \times 10^3 \Rightarrow m_{\text{O}_2} = 232 \text{ g}$$

$$\text{Donc: } n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{768}{28} \Rightarrow n_{\text{N}_2} = 27,43 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{232}{32} \Rightarrow n_{\text{O}_2} = 7,25 \text{ mol}$$

Par conséquent,

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{27,43}{27,43 + 7,25} \Rightarrow x_{\text{N}_2} = 0,791$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{7,25}{27,43 + 7,25} \Rightarrow x_{\text{O}_2} = 0,209$$

-3-

Deduction des pressions partielles des gaz:

$$P_{N_2} = x_{N_2} P_{tot} = 0,791 \times 1 \Rightarrow P_{N_2} = 0,791 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P_{tot} = 0,209 \times 1 \Rightarrow P_{O_2} = 0,209 \text{ atm}$$

La loi de Dalton: $\sum P_i = P_{tot} \Rightarrow P_{N_2} + P_{O_2} = 0,791 + 0,209 = 1 \text{ atm} = P_{tot}$

Donc la loi de Dalton est vérifiée.

2. Calcul de la température de l'air:

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} = \frac{1 \times 10^3}{0,082 \times (27,43 + 7,25)} \Rightarrow T = 351,65 \text{ K} = 78,5^\circ \text{C}$$

Exercice 2:

1. Calcul de T_{eq} :

$m_{eau} = m_1 = 250 \text{ g}$ $T_1 = 18^\circ \text{C}$
--

Calorimètre + eau

$m_{eau} = m_2 = 300 \text{ g}$ $T_2 = 80^\circ \text{C}$
--

$$\rightarrow T_{eq} = ?$$

Le calorimètre est un système isolé \Rightarrow conservation d'énergie \Rightarrow énergie cédée par le (ou les) corps chaud = énergie reçue par le (ou les) corps froid \Rightarrow

$$Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$$

Dans notre cas: $T_2 > T_1 \Rightarrow$ eau chaude va perdre une quantité d'énergie $Q_2 < 0$
 \Rightarrow (calorimètre + eau froide) vont recevoir cette chaleur Q_1

$$Q_{reçue} = Q_1 = Q_{cal} + Q_{eau\ froide} = C_p (T_{eq} - T_1) + m_1 C_p (eau) (T_{eq} - T_1)$$

$$Q_{cédée} = Q_2 = Q_{eau\ chaude} = m_2 C_p (eau) (T_{eq} - T_2)$$

$$Q_{reçue} + Q_{cédée} = 0 \Rightarrow m_1 C_p (eau) (T_{eq} - T_1) + m_2 C_p (eau) (T_{eq} - T_2) = 0$$

$$T_{eq} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{(250 \times 10^{-3} \times 291) + (300 \times 10^{-3} \times 353)}{(250 + 300) \times 10^{-3}}$$

$$T_{eq} = 324,8 \text{ K} = 51,8^\circ \text{C}$$

2.a. Calcul de la chaleur cédée par l'étain lors de son refroidissement:

La température finale coïncide avec la température de solidification de Sn.

$$C_{cal} \approx 0$$

$$m_{\text{eau}} = m_3 = 150 \text{ g}$$

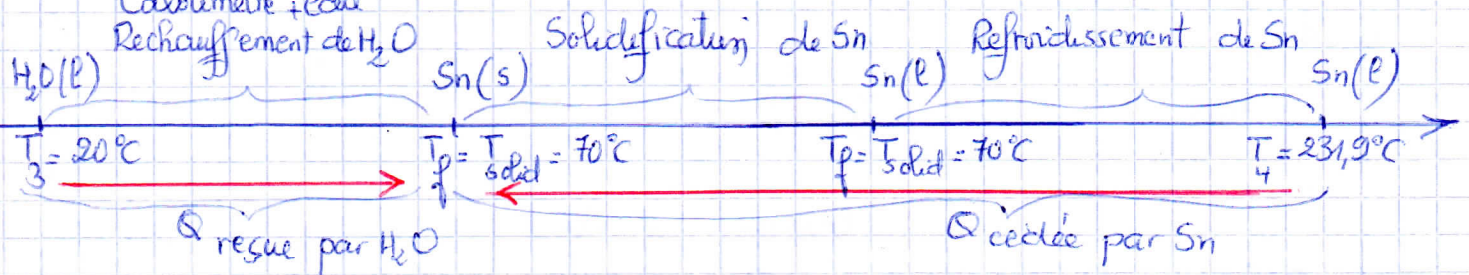
$$T_3 = 20^\circ \text{C}$$

Calorimètre + eau
Rechauffement de H_2O

$$m_{\text{Sn}} = m_4 = 36 \text{ g}$$

$$T_4 = 231,9^\circ \text{C}$$

$$\rightarrow T_f = T_{\text{solid}} = 70^\circ \text{C}$$



$$Q_{\text{refroidissement de Sn}} = m_4 C_p(\text{Sn})_{\text{liq}} (T_f - T_4) = 36 \times 10^{-3} \times 228 (343 - 504,9)$$

$$Q_{\text{refroidissement de Sn}} = -1,33 \times 10^3 \text{ J} < 0 \text{ cédée}$$

b. En déduire L_{solid} et L_{fus} :

• $L_{\text{sol}} = ?$

$$Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = 0$$

$$Q_{\text{cédée}} = Q_{\text{refroidissement}} + Q_{\text{solidification}} =$$

$$Q_{\text{cédée}} = Q_{\text{rechauffement de H}_2\text{O}}$$

$$Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = 0 \Leftrightarrow Q_{\text{refroidissement Sn}} + Q_{\text{solidification Sn}} + Q_{\text{rechauff H}_2\text{O}} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\text{solidification Sn}} = -Q_{\text{refroidissement Sn}} - Q_{\text{rechauff H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{solidification Sn}} = 1,33 \times 10^3 - m_3 C_p(\text{eau}) (T_f - T_3)$$

$$= 1,33 \times 10^3 - (150 \times 10^{-3} \times 4185 (343 - 293))$$

$$= 1,33 \times 10^3 - 3,14 \times 10^4$$

$$\Rightarrow Q_{\text{refroi solidif}} = -3 \times 10^4 \text{ J}$$

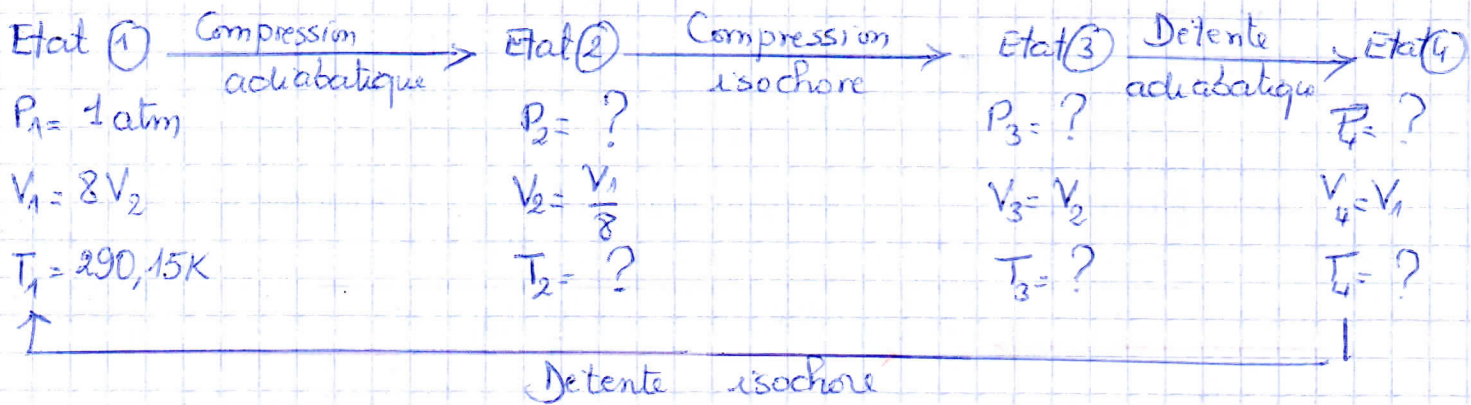
$$Q_{\text{solidification}} = m_{\text{Sn}} L_{\text{solidif}} \Rightarrow L_{\text{solidif}} = \frac{Q_{\text{solidif}}}{m_{\text{Sn}}} = \frac{-3 \times 10^4}{36 \times 10^{-3}}$$

$$L_{\text{solidification}} = -8,33 \times 10^5 \text{ J/kg}$$

• $L_{\text{fusim}} = ?$

$$|L_{\text{solidification}}| = |L_{\text{fusim}}| \Rightarrow L_{\text{fusim}} = 8,33 \times 10^5 \text{ J/kg}$$

Exercice 03:



1. Calcul de P_2, T_2, P_3, T_3, P_4 et T_4 :

Pour l'état (1): $P_1 = 1 \text{ atm}, T_1 = 290,15 \text{ K}, n = 1 \text{ mol}, R = 0,082 \text{ l.atm/K.mol}$

$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = \frac{1 \times 0,082 \times 290,15}{1} \Rightarrow V_1 = 23,8 \text{ l}$$

ou $V_1 = 1 \times \frac{8,31 \times 290,15}{1,013 \times 10^5} \Rightarrow V_1 = 23,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

Pour l'état (2): $n = 1 \text{ mol}, V_2 = \frac{V_1}{8} \Rightarrow V_2 = 2,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

La transformation 1 \rightarrow 2 est adiabatique donc $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = P_1 (8)^\gamma = 1,013 \times 10^5 (8)^{1,4} \Rightarrow P_2 = 1,86 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Or: $P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} = \frac{1,86 \times 10^6 \times 2,97 \times 10^{-3}}{1 \times 8,31} \Rightarrow T_2 = 664,7 \text{ K}$

Pour l'état (3): $n = 1 \text{ mol}, V_3 = V_2 = 2,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

Nous avons $Q_{2 \rightarrow 3} = 50 \text{ KJ}$ et la transformation 2 \rightarrow 3 est isochore

donc $Q_{2 \rightarrow 3} = Q_V = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = n \cdot C_V (T_3 - T_2)$

$$C_V = ? \quad \begin{cases} \gamma = \frac{C_p}{C_V} \dots (1) \Rightarrow C_p = \gamma C_V \\ R = C_p - C_V \dots (2) \end{cases}$$

(2): $R = \gamma C_V - C_V = (\gamma - 1) C_V \Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8,31}{1,4 - 1} = 20,77 \text{ J/K}$

Par conséquent: $Q_{2 \rightarrow 3} = n C_V (T_3 - T_2) \Rightarrow T_3 = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{n C_V} + T_2$

$$T_3 = T_2 + \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{C_V} = 664,7 + \frac{50 \times 10^3}{20,77}$$

$$T_3 = 3072,02 \text{ K}$$

$$P_3 V_3 = n R T_3 \Rightarrow P_3 = \frac{n R T_3}{V_3} = \frac{1 \times 8,31 \times 3072,02}{2,97 \times 10^{-3}}$$

$$P_3 = 8,59 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Pour l'état (4): $n = 1 \text{ mol}$, $V_4 = V_1 = 23,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (4 \rightarrow 1: isochore)

La transformation 3 \rightarrow 4 est adiabatique donc $P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma$

$$P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma = P_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = P_3 \left(\frac{1}{8} \right)^\gamma = 8,59 \times 10^6 \left(\frac{1}{8} \right)^{1,4}$$

$$P_4 = 4,67 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_4 V_4 = n R T_4 \Rightarrow T_4 = \frac{P_4 V_4}{n R} = \frac{4,67 \times 10^5 \times 23,8 \times 10^{-3}}{1 \times 8,31} \Rightarrow T_4 = 1337,4 \text{ K}$$

2. Les expressions de W , Q , ΔU et ΔH pour les quatre transformations:

Transformation 1 \rightarrow 2: adiabatique

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = n C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = 1 \times 20,77 (664,7 - 290) \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = 7779 \text{ J} \approx 7,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n C_P (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 1,4 \times 7,8 = 10,9 \text{ KJ}$$

Transformation 2 \rightarrow 3: isochore

$$W_{2 \rightarrow 3} = - \int_{V_2}^{V_3} P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} + Q_{2 \rightarrow 3} \Rightarrow \Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} = n \cdot C_V (T_3 - T_2)$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} = 50 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = \gamma \Delta U_{2 \rightarrow 3} = n C_P (T_3 - T_2) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_3 - T_2) = 1,4 \times 50$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = 70 \text{ KJ}$$

Transformation 3 \rightarrow 4: adiabatique

$$Q_{3 \rightarrow 4} = 0$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} + Q_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = n C_V (T_4 - T_3) = 1 \times 20,77 (1337,4 - 3072,02)$$

$$W_{3 \rightarrow 4} = \Delta U_{3 \rightarrow 4} = -36,03 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{3 \rightarrow 4} = \gamma \Delta U_{3 \rightarrow 4} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_4 - T_3) \Rightarrow \Delta H_{3 \rightarrow 4} = -50,44 \text{ KJ}$$

Transformation 4 \rightarrow 1: isochore

$$W_{4 \rightarrow 1} = 0$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = W_{4 \rightarrow 1} + Q_{4 \rightarrow 1} \Rightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = n \cdot C_V (T_1 - T_4) = 1 \times 20,77 (290 - 1337,4)$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = -21,75 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{4 \rightarrow 1} = \gamma \Delta U_{4 \rightarrow 1} = -30,45 \text{ KJ}$$

- 7 -

3. L'expression de $W_{1 \rightarrow 2}$ dans le cas où la transformation 1 \rightarrow 2 est irréversible:

Rappelons que lors d'une transformation réversible, le système évolue de façon très lente. Il passe par une succession d'états d'équilibre:

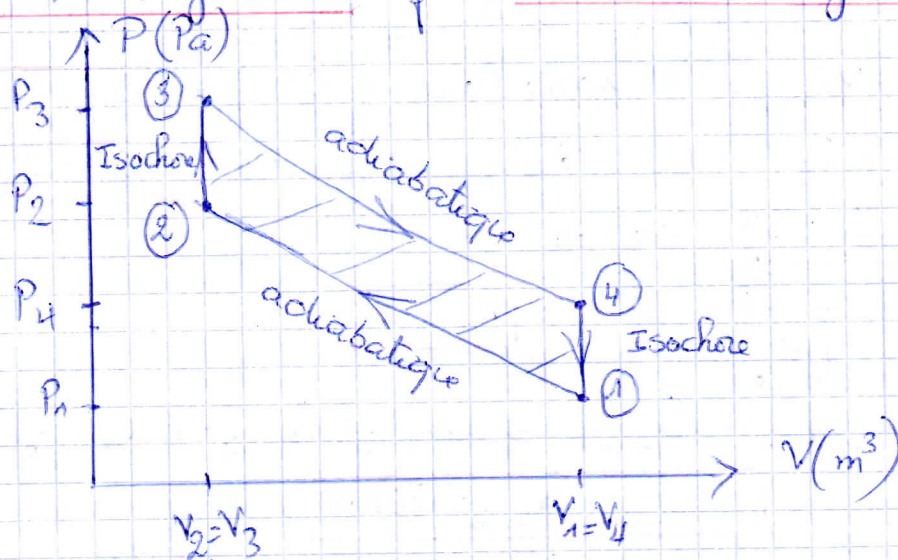
$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P_{\text{gaz}} = \text{Cste}$$

Tandis que pour une transformation irréversible, le système évolue de manière rapide.

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{finale}}$$

$$\text{De ce fait; } W_{1 \rightarrow 2}(\text{irrev.}) = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = - P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = - P_2 (V_2 - V_1)$$

4. Représentation du cycle des transformations dans le diagramme de Clapeyron:



5. Deduction de W , Q , ΔU et ΔH du cycle:

$$W_{\text{cycle}} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} = -28,23 \text{ KJ} < 0$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} = +28,23 \text{ KJ} > 0$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = U_1 - U_1 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \quad ; \text{ Fonction d'état}$$

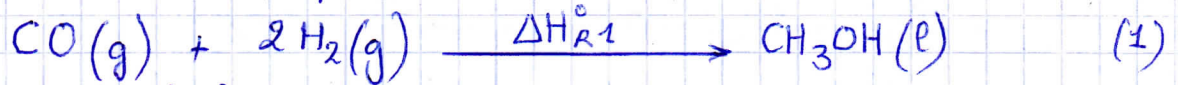
$$\Delta H_{\text{cycle}} = H_1 - H_1 = 0 \quad ; \quad ; \quad ;$$

Le principe d'équivalence est vérifié car $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$

6. Le travail total est égal à l'air hachuré sur le diagramme donc le travail est une surface. Par conséquent, la quantité de chaleur totale est une surface.

Exercice 4:

I.1. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298K:



On applique la loi de Hess:

$$\Delta H_{R1}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

avec ν_i et ν_j coefficients stoechiométriques des produits et des réactifs respectivement.

$$\Delta H_{R1}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}, g) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g)$$

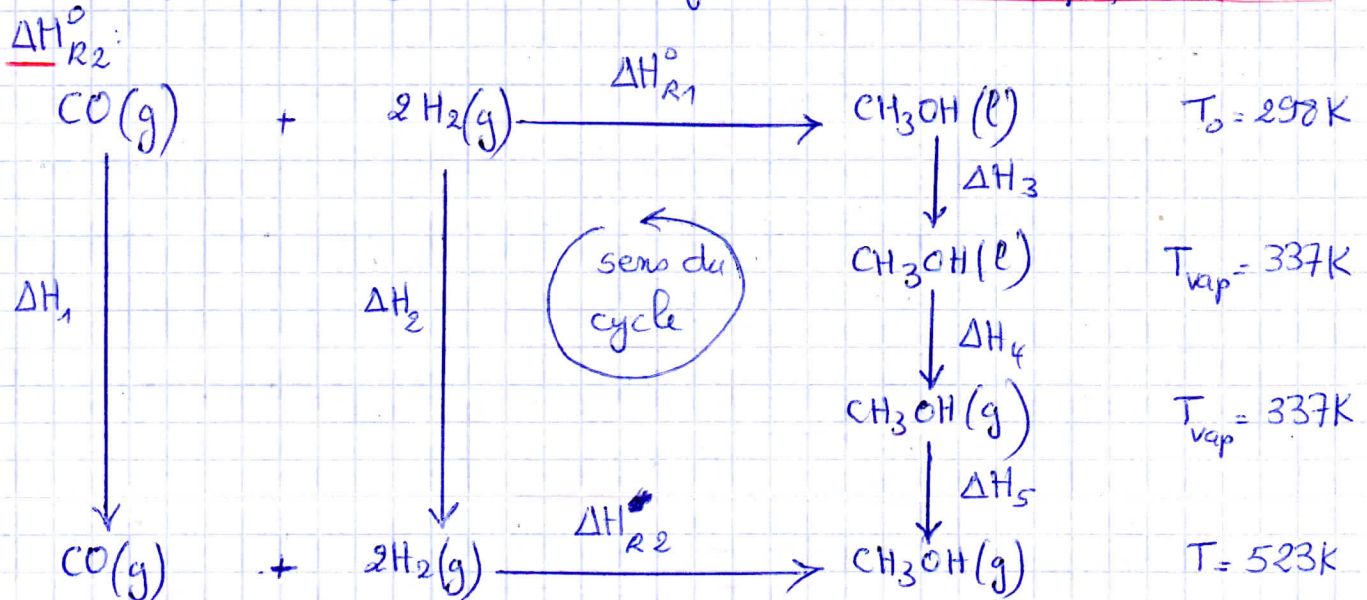
Sachant que: $\Delta H_f^\circ(\text{corps pur}) = 0$ donc $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g) = 0$

$$\Delta H_{R1}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}, g) = -241,4 + 119,5$$

$$\Delta H_{R1}^\circ = -130,9 \text{ kJ} < 0 :$$

$\Delta H_{R1}^\circ < 0$: la réaction est exothermique

I.2. Le cycle thermodynamique qui fait intervenir $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ pour calculer



Calcul de $\Delta H_{R2}(523\text{K})$ par 2 méthodes:

Méthode du cycle:

$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{R2} - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_{R1}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1 = n_{\text{CO}} C_p(\text{CO}, g)(T - T_0) = 1 \times 28,6 \times (523 - 298) \Rightarrow \Delta H_1 = 6435 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = n_{\text{H}_2} C_p(\text{H}_2, g)(T - T_0) = 2 \times 27,8 \times (523 - 298) \Rightarrow \Delta H_2 = 12510 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = n_{\text{CH}_3\text{OH}} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, l)(T_{\text{vap}} - T_0) = 1 \times 81,1 \times (337 - 298) \Rightarrow \Delta H_3 = 3162,9 \text{ J}$$

$$\Delta H_4 = n \Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH}, l) = 1 \times 37,4 \Rightarrow \Delta H_4 = 37400 \text{ J}$$

$$\Delta H_5 = n_{\text{CH}_3\text{OH},g} C_p(\text{CH}_3\text{OH},g) (T - T_{\text{vap}}) = 1 \times 8,4 (523 - 337) \Rightarrow \Delta H_5 = 1562,4 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{R2} &= \Delta H_{R1}^\circ + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2 \\ &= -130900 + 3162,9 + 37400 + 1562,4 - 6435 - 12510 \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta H_{R2} = -107719,7 \text{ J} = -107,72 \text{ KJ}}$$

Méthode de Kirschhoff

$$\Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{R2,523K} = \Delta H_{R1,298K}^\circ + \int_{298}^{523} \Delta C_p dT \quad ??? \text{ Cependant, entre } 298K$$

et 523K, nous avons un changement d'état physique de méthanol, donc l'expression de $\Delta H_{R2,523K}$ deviendra:

$$\Delta H_{R2,523K} = \Delta H_{R1,298K}^\circ + \int_{298}^{337} \Delta C_p dT + n \Delta H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OH}) + \int_{337}^{523} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{R2,523K} = \Delta H_{R1,298K}^\circ + \Delta C_{p1} (337 - 298) + n \Delta H_{\text{vap}} + \Delta C_{p2} (523 - 337)$$

Calcul de ΔC_{p1} et ΔC_{p2} :

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum \nu_j C_p(\text{réactifs}) \quad \text{avec } C_p(\text{corps pur}) \neq 0$$

$$\Delta C_{p1} = C_p(\text{CH}_3\text{OH},l) - C_p(\text{CO},g) - 2 C_p(\text{H}_2,g) = 81,1 - 28,6 - 2(27,8)$$

$$\boxed{\Delta C_{p1} = -3,1 \text{ J.K}^{-1}}$$

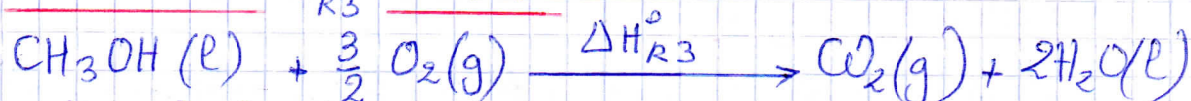
$$\Delta C_{p2} = C_p(\text{CH}_3\text{OH},g) - C_p(\text{CO},g) - 2 C_p(\text{H}_2,g) = 8,4 - 28,6 - 2(27,8)$$

$$\boxed{\Delta C_{p2} = -75,8 \text{ J.K}^{-1}}$$

$$\Delta H_{R2,523K} = -130900 + (-3,1)(39) + (1 \times 37400) + (-75,8)(186)$$

$$\boxed{\Delta H_{R2,523K} = -107719,7 \text{ J} = -107,72 \text{ KJ}}$$

II-1. Calcul de ΔH_{R3}° à 298K:

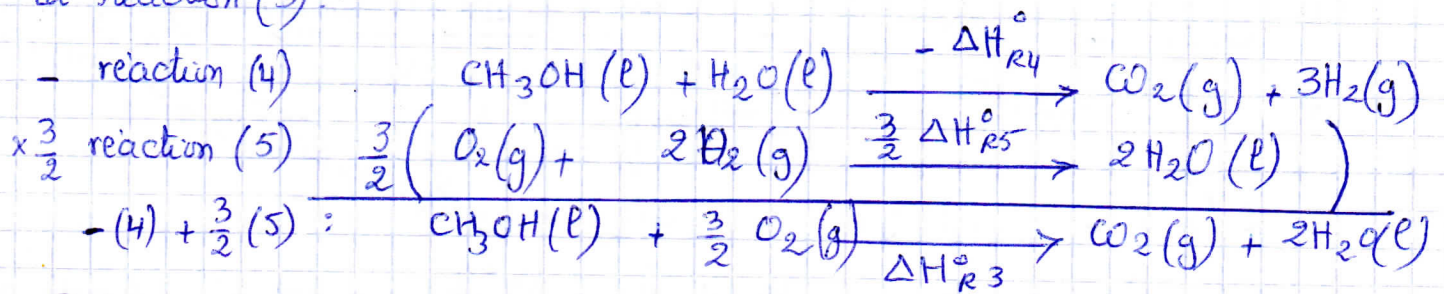


Si on utilise la loi de Hess, on aura:

$$\Delta H_{R3}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,g) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O},l) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH},l) - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2,g)$$

$$\text{mais } \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,g) = ?$$

Cherchons une autre méthode pour calculer ΔH_{R3}° !! Voyons les données de l'exercice !! nous avons deux réactions qui peuvent nous aider. Faisons une combinaison entre les réactions (4) et (5) pour retrouver la réaction (3).



Par conséquent, $\Delta H_{R3}^\circ = -\Delta H_{R4}^\circ + \frac{3}{2} \Delta H_{R5}^\circ$

$$= -133,7 + \frac{3}{2} (-571,6)$$

$$\Delta H_{R3}^\circ = -723,7 \text{ KJ} < 0 : \text{ réaction exothermique}$$

* Calcul de la chaleur de la réaction à volume constant :

$\Delta H = Q_p$: chaleur à pression constante

Nous avons une relation entre chaleur à pression constante Q_p et chaleur à volume constant Q_v .

$$Q_v = Q_p - RT \Delta n \quad \text{ou} \quad \Delta U = \Delta H - RT \Delta n$$

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

$$\Delta n = 1 - \frac{3}{2} = -0,5 \text{ mol}$$

$$Q_v = -723,7 \times 10^3 + 8,31 \times 298 \times 0,5$$

$$Q_v = -722,46 \text{ KJ}$$

II.2. Calcul de l'enthalpie standard de formation de CO_2 .

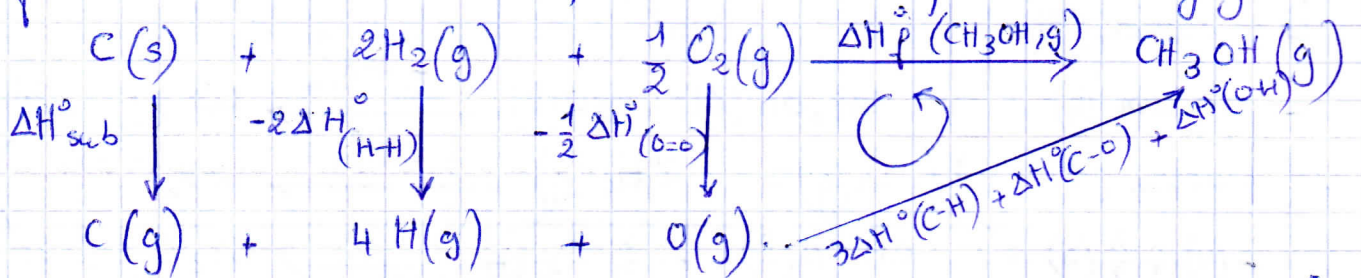
Revenons à l'équation (*).

$$\begin{aligned}
 (*) \Leftrightarrow \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) &= \Delta H_{R3}^\circ - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \ell) \\
 &= -723,7 + 2(285,8) - 241,4
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II. 3. Calcul de l'enthalpie standard de la liaison O-H :

Rappelons que l'enthalpie de liaison est l'énergie nécessaire à la formation d'une liaison à partir d'éléments pris à l'état gazeux.



$$\sum \Delta H_i(\text{cycle}) = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{sub}}^\circ - 2\Delta H_{(\text{H-H})}^\circ - \frac{1}{2}\Delta H_{(\text{O=O})}^\circ + 3\Delta H_{(\text{C-H})}^\circ + \Delta H_{(\text{C-O})}^\circ + \Delta H_{(\text{O-H})}^\circ - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{(\text{O-H})}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta H_{\text{sub}}^\circ + 2\Delta H_{(\text{H-H})}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{(\text{O=O})}^\circ - 3\Delta H_{(\text{C-H})}^\circ - \Delta H_{(\text{C-O})}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_{(\text{O-H})}^\circ = (-201,2) - 715 + 2(-436) + \frac{1}{2}(-498) - 3(-414) - (-351)$$

$$\Delta H_{(\text{O-H})}^\circ = -444,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 5 :

I. 1. Calcul de la variation d'entropie du système :

$$T_1 = T_i = 25^\circ\text{C}, \quad T_2 = T_f = 900^\circ\text{C}, \quad C_p = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad n = 1 \text{ mol}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_{\text{échange}} + \Delta S_{\text{créé}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{créé}}$$

Le calcul de ΔS_{syst} se fait toujours en utilisant un chemin réversible puisque ΔS est une fonction d'état et ne dépend pas du chemin suivi.

$$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_p dT}{T} = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{syst}} = 1 \times 30 \times \ln \frac{1173}{298} \Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = 41,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

I.2. Calcul de la variation d'entropie échangé entre le four et le solide:

La transformation est spontanée et irréversible (brutale)

Le four est considéré comme source de chaleur $T_{\text{four}} = 900^\circ\text{C}$

$$\Delta S_{\text{échange}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_p dT}{T_{\text{source}}}$$

$\Delta S_{\text{échange}}$ n'est pas une fonction d'état

$$\Delta S_{\text{échange}} = \frac{n C_p}{T_{\text{source}}} \int_{T_1}^{T_2} dT = n \frac{C_p}{T_{\text{source}}} (T_2 - T_1) = 1 \frac{30}{1173} (1173 - 298)$$

$$\Delta S_{\text{échange}} = 22,378 \text{ J.K}^{-1}$$

I.3. Déduction de la variation d'entropie créée au cours du chauffage:

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_{\text{échange}} + \Delta S_{\text{créé}} \quad (\Delta S_{\text{créé}} \text{ n'est pas une fct d'état})$$

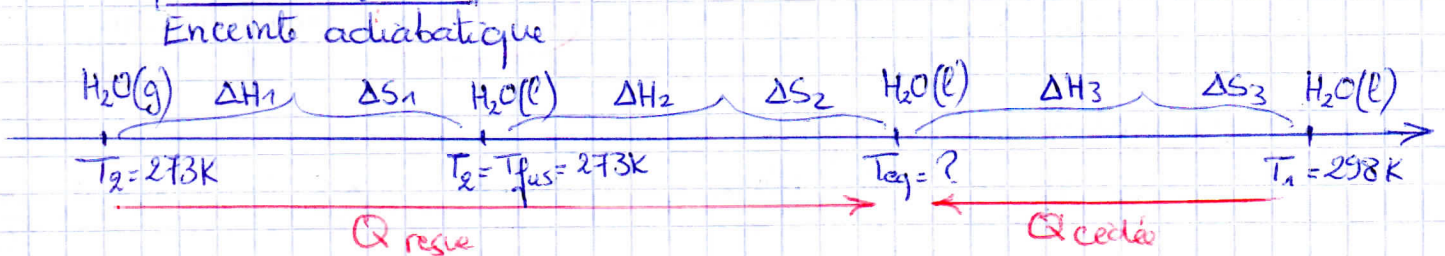
$$\Rightarrow \Delta S_{\text{créé}} = \Delta S_{\text{syst}} - \Delta S_{\text{échange}} = 41,1 - 22,378$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{créé}} = 18,72 \text{ J.K}^{-1}$$

II.1. Calcul de la température d'équilibre:

$$\begin{array}{l} m_1 = m_{\text{H}_2\text{O}} = 360 \text{ g} \\ T_1 = 25^\circ\text{C} \\ m_2 = m_{\text{glace}} = 36 \text{ g} \\ T_2 = 0^\circ\text{C} \end{array}$$

La glace fond totalement donc $T_{\text{eq}} > 0$



Encence adiabatique \Rightarrow pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur

$$\Rightarrow \sum Q_i = 0$$

La pression est constante donc $Q_p = \Delta H$.

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow \sum \Delta H_i = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$\Delta H_1 = n \Delta H_{\text{fus}} = n_2 \Delta H_{\text{fus}} = 2 \times 5,94 = 11800 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = n_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) (T_{\text{eq}} - T_2) = \left(\frac{36}{18}\right) 75,24 (T_{\text{eq}} - 273) = 150,48 (T_{\text{eq}} - 273)$$

$$\Delta H_3 = n_1 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) (T_{\text{eq}} - T_1) = \left(\frac{360}{18}\right) 75,24 (T_{\text{eq}} - 298) = 1504,8 (T_{\text{eq}} - 298)$$

$$\sum \Delta H_i = 0 \Rightarrow 11880 + 150,48(T_{eq} - 273) + 1504,8(T_{eq} - 298) = 0$$

$$\Rightarrow 11880 + (150,48 + 1504,8)T_{eq} - (150,48 \times 273) - (1504,8 \times 298) = 0$$

$$T_{eq} = 288,5 \text{ K}$$

II.2. Calcul de la variation d'entropie accompagnant cette transf.

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{2 \times 5,94 \times 10^3}{273} \Rightarrow \Delta S_1 = 43,51 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_{fus}}^{T_{eq}} n_2 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T} = 2 C_p(H_2O, l) \ln \frac{T_{eq}}{T_{fus}} = 2 \times 75,24 \ln \frac{288,5}{273}$$

$$\Delta S_2 = 8,31 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_{eq}} n_1 C_p(H_2O, l) \frac{dT}{T} = 20 C_p(H_2O, l) \ln \frac{T_{eq}}{T_1} = 20 \times 75,24 \ln \frac{288,5}{298}$$

$$\Delta S_3 = -48,75 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{tot} = 43,51 + 8,31 - 48,75 \Rightarrow \Delta S_{tot} = 3,07 \text{ J.K}^{-1}$$

II.1. Calcul de la variation d'entropie du gaz pour chaque transformation et pour le cycle:

Transformation 1 → 2: adiabatique $\delta Q_{1 \rightarrow 2} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ : transf. isentropique}$$

Transformation 2 → 3: isochore

$$\Rightarrow \Delta S_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{n C_v dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \times 20,77 \ln \frac{3072,02}{664,7}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = 31,79 \text{ J.K}^{-1}$$

Transformation 3 → 4: adiabatique $\delta Q_{3 \rightarrow 4} = 0$

$$\Delta S_{4 \rightarrow 3} = 0$$

Transformation 4 → 1: isochore

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = n C_v \ln \frac{T_1}{T_4} = 1 \times 20,77 \ln \frac{290,15}{1337,14} \Rightarrow \Delta S_{4 \rightarrow 1} = -31,74 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 1}$$

$\Delta S_{\text{cycle}} \approx 0$: ΔS est une fonction d'état

III-2- La nature du cycle : est un cycle moteur puisqu'il suit le sens des aiguilles d'une montre. En plus, $W_{\text{cycle}} < 0$ et $Q_{\text{cycle}} > 0$. C'est le cycle d'Otto.

III-3- Calcul du rendement du cycle :

$$\eta = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{\text{reste}}} = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = \frac{28,23}{50} \Rightarrow \eta = 0,56$$

$$\eta = 56\%$$