

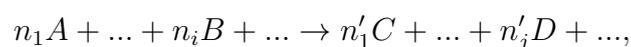
---

## Corrigé de la série n° 4 :Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

### Exercice n° 1

Rappels :

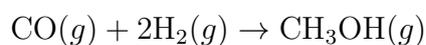
- L'entropie molaire standard est l'entropie molaire de la substance dans son état standard notée  $S^0$
- L'entropie molaire standard d'une réaction à température  $T$  de la réaction suivante,



est

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum_i n_i S_T^\circ(\text{Produit } i) - \sum_j n'_j S_T^\circ(\text{Réactif } j)$$

Calculons la variation d'entropie de la réaction suivante à 25°C sous 1 bar



La loi de Hess donne

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - S^\circ(\text{CO}) - 2S^\circ(\text{H}_2) \\ &238.0 - 197.9 - 2 \times 130.7 = -221.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Peut on sans calcul prédire le signe de  $\Delta S^\circ$  ?

Dans cette réaction, 3 moles de gaz (réactifs)  $\rightarrow$  1 moles de gaz (produits), le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue  $\Rightarrow$  On peut donc conclure sans faire de calcul que  $\Delta S^\circ < 0$ .

### Exercice n° 2

Rappel :

- 
- La variation de l'entropie  $S$ , pour tout système, lors d'une évolution est donnée par :

$$dS_{sys} = \underbrace{dS_{\text{échangé}}}_{\text{entropie échangé}} + \underbrace{dS_{\text{créée}}}_{\text{entropie créée}}$$

avec  $dS_{\text{échangé}} = \delta Q_{\text{irrev}}/T_{\text{ext}}$ .

- L'entropie créée est toujours positive ( $dS_{\text{créée}} \geq 0$ ).
- $dS_{\text{créée}} = 0$  pour une transformation réversible.

1-

**a- Calculons la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible**

La variation de l'entropie lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi  
 $\Rightarrow$  On peut alors imaginer un chemin fictif le long duquel cette transformation sera réversible et isotherme, dans ce cas on écrit :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

La variation de l'énergie interne  $dU = nC_V dT = 0$  car la transformation est isotherme ( $T = \text{Cste} \rightarrow dT = 0$ ).

$$\Rightarrow \begin{cases} \delta Q = -\delta W = PdV \\ dS_{sys} = \frac{PdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \end{cases}$$

L'entropie du système est alors

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

AN :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 1.99 \times \ln(50/30) = 2.033 \text{ cal.K}^{-1}$$

**b- Calculons l'entropie créée**

$$dS_{sys} = dS_{ech} + dS_{cre} \rightarrow dS_{cre} = dS_{sys} - dS_{ech} \rightarrow \Delta S_{cre} = \Delta S_{sys} - \Delta S_{ech}$$

$$\Delta S_{ech} = \frac{\Delta Q_{\text{irrev}}}{T} = -\frac{\Delta W_{\text{irrev}}}{T} = \frac{P_{\text{ext}} \Delta V}{T}, \quad P_{\text{ext}} = P_2 = \frac{nRT}{V_2}$$

---

⇒

$$\Delta S_{ech} = nR \frac{V_2 - V_1}{V_2},$$

AN :

$$\Delta S_{ech} = 2 \times 1.99 \times \frac{50 - 30}{50} = 1.592 \text{ cal.K}^{-1}$$

et

$$\Delta S_{cre} = \Delta S_{sys} - \Delta S_{ech} = 2.033 - 1.592 = 0.441 \text{ cal.K}^{-1}$$

**2- Calculons la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière irréversible**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad dU = nC_V dT = \delta W + \delta Q$$

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta W \\ &= nC_V dT - \times (-PdV) \\ &= nC_V dT + PdV \\ &= nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV \end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n \left( \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{sys} &= \int_1^2 dS = n \int_1^2 \left( \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdV}{V} \right) = n \left[ C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \right] \\ &= 2 \left[ 5 \times \ln \left( \frac{290}{300} \right) + 1.99 \times \ln \left( \frac{50}{20} \right) \right] = 1.70 \text{ cal.K}^{-1} \end{aligned}$$

---

### Exercice n° 3

Rappels :

– La variation de l'entropie lors de l'augmentation de la température est :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \frac{C_P dT}{T}, \quad \text{à } P = \text{Cste}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n \frac{C_V dT}{T}, \quad \text{à } V = \text{Cste}$$

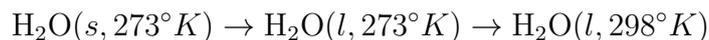
– La variation de l'entropie lors de changement d'état est donné par :

$$\text{Fusion : } s \rightarrow l \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Fusion}}}{T_{\text{Fusion}}}$$

$$\text{Ébullition : } l \rightarrow g \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Ebu}}}{T_{\text{Ebu}}}$$

$$\text{Sublimation : } s \rightarrow g \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{T_{\text{Sub}}}$$

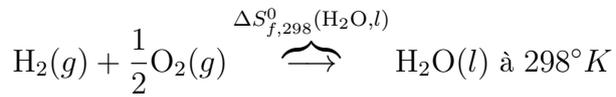
**1- L'entropie molaire absolue standard de l'eau à 298°K est  $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$**



$$\begin{aligned} S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) &= S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, s) + \Delta S_{273}^0(\text{fusion}) + \Delta S^0(\text{d'échauffement}) \\ &= S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, s) + \frac{\Delta H_{273, \text{fusion}}^0}{T_{\text{fusion}}} + \int_{273}^{298} \underbrace{n}_{=1} C_P(\text{H}_2\text{O}, l) \frac{dT}{T} \\ &= 10.26 + \frac{1440}{273} + \int_{273}^{298} \left( \frac{11.2}{T} + 7.17 \times 10^{-3} \right) dT \\ &= 10.26 + \frac{1440}{273} + 11.2 \ln \left( \frac{298}{273} \right) + 7.17 \times 10^{-3} (298 - 273) \\ &= 16.69 \text{ cal.mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

---

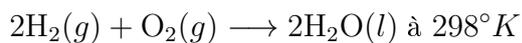
2- L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298°K est  $\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$



Notons que :  $\Delta_r S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$

$$\begin{aligned}\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) &= S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) - S_{298}^0(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2}S_{298}^0(\text{O}_2, g) \\ &= 16.69 - 31.21 - \frac{49}{2} = -39.0 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3- Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards de formation :



$$\begin{aligned}\Delta S_{r,298}^0 &= 2\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) - \underbrace{2\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2, g)}_{=0} - \underbrace{\Delta S_{f,298}^0(\text{O}_2, g)}_{=0} \\ &= \Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ &= 2 \times (-39) = -78 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

b- Calcul de la variation d'entropie standard de la réaction en utilisant les entropies molaires standards absolues :

$$\begin{aligned}\Delta S_{r,298}^0 &= 2S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 2S_{298}^0(\text{H}_2, g) - S_{298}^0(\text{O}_2, g) \\ &= 2 \times (16.71) - 2(31.21) - 49 \\ &= -78 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$