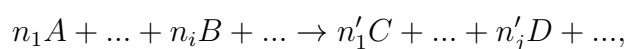

Corrigé de la série n° 4 :Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

Exercice n° 1

Rappels :

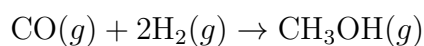
- L'entropie molaire standard est l'entropie molaire de la substance dans son état standard notée S^0
- L'entropie molaire standard d'une réaction à température T de la réaction suivante,



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 ΔS° ?

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 :

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

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

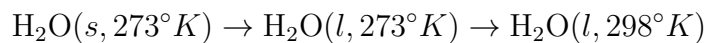
– La variation de l'entropie lors de changement d'état est donné par :

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

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

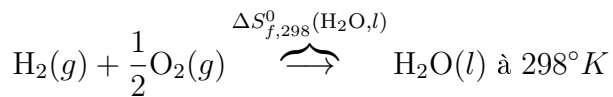
$$\text{Sublimation : } s \rightarrow g \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{Sub}}}{T_{\text{Sub}}}$$

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



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

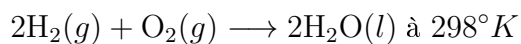
2- L'entropie molaire standard de formation de l'eau à 298°K est $\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l)$



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 :



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

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

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