

Exercice 01:

1) L'entropie de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^{\circ} &= \sum S_{\text{produits}} - \sum S_{\text{réactifs}} \\ &= S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - [S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}S_{298}^{\circ}(\text{O}_2)] \\ &= 69,9 - [130,7 + \frac{1}{2}(205,1)] \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= -163,35 \text{ J/K.mol}\end{aligned}$$

$$\Delta S > 0$$

Augmentation de l'ordre, puisque on passe d'un état gazeux (désordonné) à un état liquide (ordonné).

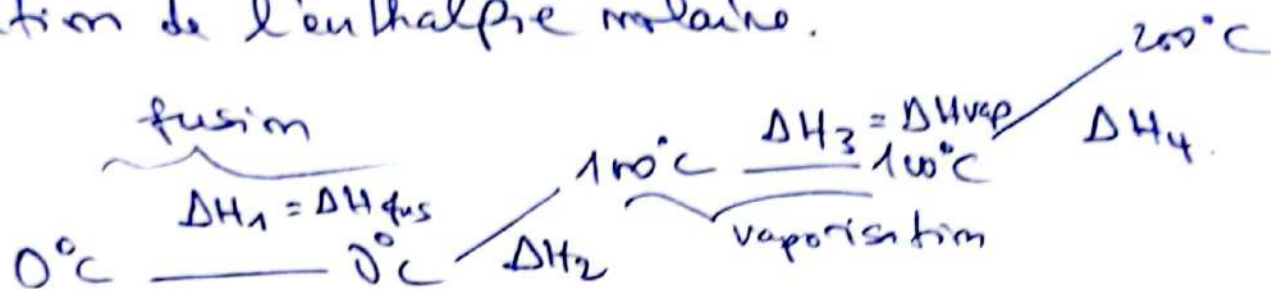
2) L'enthalpie libre de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta G_{298} &= \Delta H_{298} - T \cdot \Delta S_{298} \quad / \quad \Delta H_{298} = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -285,8 - 298(-163,35) \cdot 10^{-3} \\ \Delta G_{298} &= -237,12 \text{ KJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G_{298} < 0$ la réaction est spontanée

Exercice 02 :

I) 1. Variation de l'enthalpie molaire.



$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{\text{fus}} + n C_{p, \text{liq}} \Delta T + \Delta H_{\text{vap}} + n C_{p, \text{vap}} \Delta T$$

$$= 1,44 + 1 \cdot 18 (100 - 0) \cdot 10^{-3} + 9,7 + 1 \cdot 6 (200 - 100) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H_T = 13,54 \text{ Kcal/mol}$$

2/ La variation d'entropie :

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T} + \int_{273}^{373} n C_{p, \text{liq}} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} + \int_{373}^{473} n C_{p, \text{vap}} \frac{dT}{T}$$

$$= \frac{1,44 \cdot 10^3}{273} + n C_{p, \text{liq}} \ln \frac{373}{273} + \frac{9,7 \cdot 10^3}{373} + n C_{p, \text{vap}} \ln \frac{473}{373}$$

$$\Delta S_T = 38,76 \text{ cal/K.mol}$$

II) Variation d'entropie :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int_{303}^{503} n C_p \frac{dT}{T} = \int_{303}^{503} \frac{6,2 + 1,3 \cdot 10^{-3} T - 6 \cdot 10^{-4} T^2}{T} dT$$

$$= \int_{303}^{503} \frac{6,2}{T} dT + \int_{303}^{503} 1,3 \cdot 10^{-3} dT - \int_{303}^{503} \frac{6 \cdot 10^{-4} T}{T^2} dT$$

$$= 6,2 \ln \frac{503}{303} + 1,3 \cdot 10^{-3} (503 - 303) + \frac{6 \cdot 10^{-4}}{2} \left[\frac{1}{503} - \frac{1}{303} \right]$$

$$\Delta S = 3,1425 + 0,26 - 0,4495$$

$$\Delta S = 2,954 \text{ cal/K.mol}$$

2

Exercice 03

a) Compression isentropique $\Rightarrow S$ constante $\Delta S = 0$

- Pression P_B

$$T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma P_B^{1-\gamma}$$

Compression adiabatique réversible.

$$P_B = P_A \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 10^5 \left(\frac{144,4}{278,8} \right)^{\frac{1,3}{1-1,3}}$$

$$P_B = 1,726 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$P_B = 17,26 \text{ bars}$$

- Volume V_B

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow V_B = V_A \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$V_B = 4,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

on peut déterminer la quantité de gaz

$$P_A V_A = n R T_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{10^5 \cdot 4,14 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 144,4}$$

$$n = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

b) Transformation isotherme $T_B = T_C$ / $V_C = V_A$

$$P_B V_B = P_C V_C \Rightarrow P_C = \frac{P_B V_B}{V_C} = \frac{1,726 \cdot 10^6 \cdot 4,65 \cdot 10^{-5}}{4,14 \cdot 10^{-4}}$$

$$P_C = 1,938 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_C = 1,938 \text{ bars}$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{BC} = C_v \ln \left(\frac{T_C}{T_B} \right) + n R \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)$$

$$T_B = T_C \Rightarrow \Delta S_{BC} = n R \ln \frac{V_C}{V_B} = n R \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$\Delta S_{sc} = 3,45 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \ln \frac{4,14 \cdot 10^{-4}}{4,65 \cdot 10^{-5}}$$

$$\Delta S_{sc} = 0,627 \text{ J/K}$$

③ $V = \text{cst} \Rightarrow V_c = V_A$

$$\Delta S_{CA} = S_A - S_C = C_V \ln \frac{T_A}{T_C} + nR \ln \frac{V_A}{V_C}$$

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

$$T_S = T_C \quad / \quad \Delta S_{CA} = \frac{3,45 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \ln \frac{144,4}{278,8}}{1,3 - 1} = -0,627 \text{ J/K}$$

* Transformation isochore $\Delta V = 0$

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

$$= \frac{3,45 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 (144,4 - 278,8)}{1,3 - 1}$$

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} = -128,5 \text{ J}$$

④ L'entropie S_{CA} (crée)
ou doit déterminer S_{CA} échangée entre le sys
et l'extérieur

$$S_{CA}(\text{échangée}) = \frac{Q_{CA}}{T_A} = \frac{nC_p (T_A - T_B)}{T_A}$$

$$= \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_A - T_B}{T_A} \right)$$

$$= \frac{3,45 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314}{1,3 - 1} \left(\frac{144,4 - 278,8}{144,4} \right)$$

$$S_{CA}(\text{échangée}) = -0,89 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{CA} = S_{CA} \text{ créée} + S_{CA} \text{ échangée} \Rightarrow S_{CA} \text{ créée} = \Delta S_{CA} - S_{CA} \text{ échangée}$$

$$S_{CA \text{ réel}} = -0,627 + 0,89 = 0,263 \text{ J/K}$$

$\Rightarrow$ Transformation irréversible car $S_{CA} > 0$

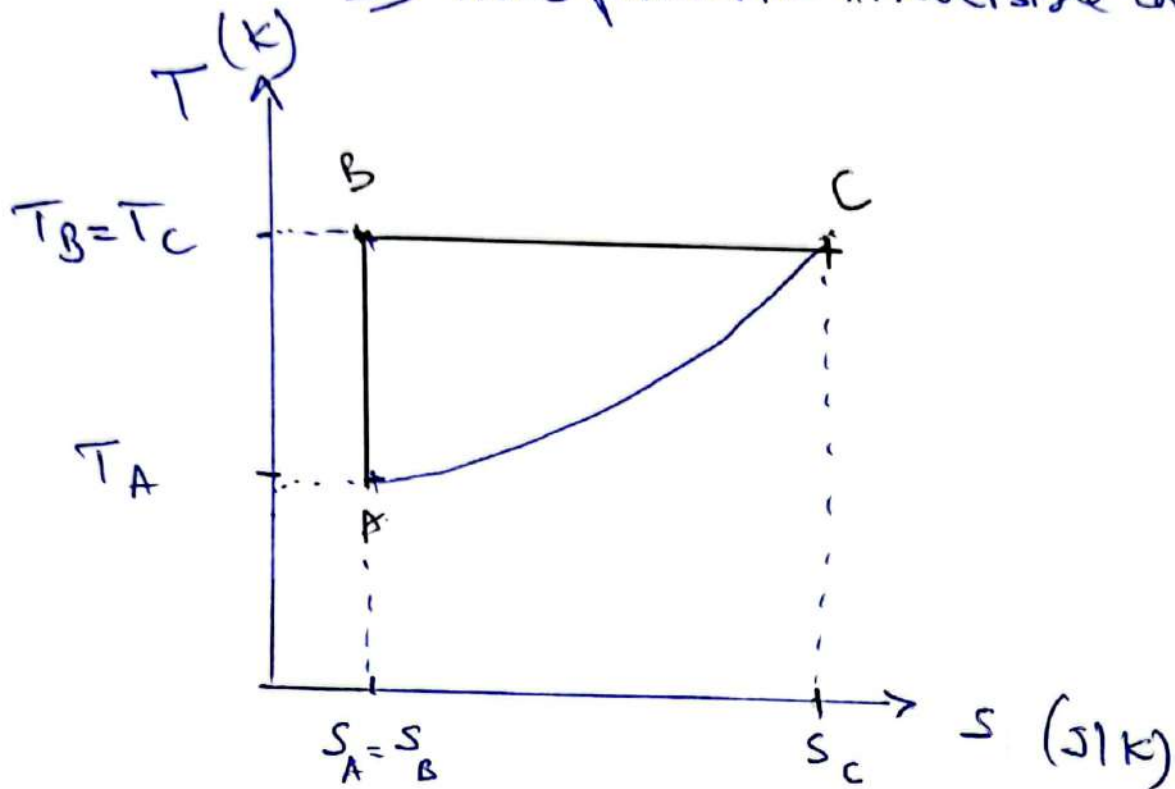


Diagramme entropique

5