

Fiche de TD (1) Thermodynamique Chimique L2 GP 2021/2022

Rappels en thermodynamique

Exercice N°1 On fait subir à 1 mol de NO (Monoxyde d'azote) gaz supposé parfait, les transformations successives suivantes: Une compression isotherme réversible d'un état initial à un état 2. Une détente adiabatique réversible de l'état 2 à l'état 3. Un chauffage isobare qui le ramène à l'état initial.

1. Calculer V_1, V_2, T_2, T_3 , si $P_1=2\text{atm}=P_3, P_2=10\text{atm}$ et $T_1=300\text{K}$.
2. Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron.
3. Calculer pour chaque transformation (en Joules) les grandeurs suivantes: $Q, W, \Delta U, \Delta H$ et ΔS .

On donne : $C_v = (3/2)R$ et $C_p = (5/2)R$.

Exercice N°2 Pour Etudiant Une masse d'air de 200g dans l'état initial A ($P_A = 1\text{atm}, T_A = 15^\circ\text{C}$) subit les transformations successives suivants :

1. Compression adiabatique AB de 1 à 7 atm.
2. Echauffement BC de 150°C et à pression constante.
3. Détente adiabatique CD jusqu'à un volume égal à la moitié du volume initial.
4. Refroidissement EA à volume constant jusqu'à la température initiale.

On demande de :

- a) Déterminer les trois paramètres d'état du gaz à la fin de chaque évolution.
- b) Représenter l'évolution globale du gaz sur le diagramme de Clapeyron.
- c) Calculer le travail fourni par le gaz pour le cycle considéré.

Application des lois de thermodynamique (Chaleur, Travail, Energie interne, Enthalpie, Entropie)

Exercice N°3 (travail contre extérieur)

On chauffe à pression atmosphérique 10 kg d'aluminium de 20°C à 600°C , sachant que la masse volumétrique de l'aluminium solide est de $2,70\text{g/cm}^3$ à 20°C et $2,38\text{g/cm}^3$ à 660°C .

- Calculer le travail effectué (W) contre l'extérieur pendant le chauffage.

Exercice N°4 (Entropie)

La capacité calorifique molaire sous la pression atmosphérique du magnésium solide dans le domaine de température ($0-600^\circ\text{C}$) est donnée par la relation suivant :

$$C_p = 6,20 + 1,30 \cdot 10^{-3}T - 6,00 \cdot 10^{-4}T^2 \text{ cal/K.mol.}$$

- Calculer la variation d'entropie (ΔS) correspondant à l'échauffement réversible d'une mole de Mg de 27°C à 227°C sous 1atm.

Exercice N°5 Pour Etudiant (Vaporisation de la glace)

On considère la transformation d'une mole de glace prise à 0°C en vapeur d'eau à 200°C sous la pression d'une atmosphère.

1. Calculer la variation d'enthalpie molaire
2. Calculer la variation d'entropie molaire.

	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta H_v(\text{kcal/mol})$	$C_p(\text{cal/mol.K})$
Glacé	1,44	/	/
Liquide	/	9,7	18
Vapeur	/	/	6

Fiche de TD (2) Thermodynamique Chimique L2 GP 2021/2022

Propriétés thermodynamiques des substances pures

Exercice N°1 On considère une mole d'un gaz obéissant à l'équation de Van de Waals: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ (*)

- a) Monter en utilisant une relation de Maxwell que l'entropie d'une mole de ce gaz peut s'écrire:

$$S = C_v \ln T + R \ln (V - b) + Cte$$

La chaleur spécifique à volume constant est supposée être indépendante de la température.

- b) **Pour Etudiant:** Soit 1 mole d'un gaz Réel de Van der Waals équation (*), à température constante, cette mole se détend de V_1 à V_2 ($V_1 < V_2$). Calculer $W_{1 \rightarrow 2}$ en f(a, b, R, V_1 , V_2) si la détente est réversible.

Exercice N°2

1. Calculer le changement de potentiel chimique d'un gaz parfait lorsque la pression augmente d'une façon isotherme de 92,0 KPa à 252 KPa à 30°C.
2. Le coefficient de fugacité d'un certain gaz à $T = 300K$ et $P = 2,1$ MPa est 0,70. Calculer la différence de potentiel chimique de ce gaz avec le potentiel d'un gaz parfait dans le même état.

Exercice N°3 Un gaz donné obéit à l'équation de van-Der-Waals avec $a = 0,50 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$. On trouve un volume de $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 273K sous 3,0 Mpa. A partir de ces données, calculer la constante b de l'équation de Van-Der-Waals. Quel est le facteur z de compression de ce gaz dans les conditions de température et de pression de l'expérience ?

Exercice N°4 Le point d'ébullition normal du benzène est de 353,2 K et la pression de vapeur du liquide est de 1,19 104 Pa à 20,0 °C.

1. Calculer l'enthalpie de vaporisation
2. Calculer l'entropie de la vaporisation

Exercice N°5 (Equation de Van der Waals)

Soit un système constitué par une mole de gaz carbonique, considéré gaz réel et obéissant à l'équation d'état de van der Waals : $(P + a/V^2)(V - b) = RT$, qui subit une détente isotherme réversible au cours de laquelle son volume passe de V_1 à V_2 .

1. Calculer, en fonction de a, b, R, T, V_1 et V_2 , les expressions :
 - a) Du coefficient calorimétrique l de CO_2 .
 - b) Du travail échangé avec le milieu extérieur.
 - c) De la variation de l'énergie interne du système.
 - d) De la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

On fait subir à 1 mole de CO_2 une détente de Joule dans un récipient longé dans un calorimètre à glace fondant, isolé thermiquement de l'extérieur, contenant initialement 100g de glace.

1. Décrire succinctement le processus dans le calorimètre suite à cette détente.
2. Quelle est la masse de glace dans le calorimètre quand l'équilibre est établi ?

A partir des expressions précédentes, retrouver les expressions correspondantes pour le gaz parfait.

1. Quelle conclusion en tirer pour la variation de l'énergie interne d'un gaz, dans le cas d'une transformation isotherme, selon qu'il est considéré comme réel ou parfait ?

Données : $a = 3,59 \text{ l}^2 \cdot \text{atm}$, $b = 0,04 \text{ l}$, $V_1 = 1 \text{ l}$, $V_2 = 50 \text{ l}$ et $\Delta H_{f, \text{glace}} = 80 \text{ cal/g}$

Fiche de TD (3) Thermodynamique Chimique L2 GP 2021/2022

Equilibres de phase d'une substance pure, Equilibres Chimiques

Exercice N°1 Etude du diagramme (P,T) de l'eau, pression de vapeur saturante, humidité. On donne pour l'eau: L'enthalpie de fusion ($\Delta_{fus}H_f= 6010 \text{ J mol}^{-1}$) et de vaporisation ($\Delta_{vap}H= 42750 \text{ J mol}^{-1}$) qui seront supposées constantes, indépendantes de la température et de la pression. Les coordonnées du point triple $T_t= 273,16 \text{ K}$ et $P_t= 4,6 \text{ torrs}$. En ce point, les masses volumiques de l'eau liquide et solide sont respectivement 1000 kg m^{-3} et 920 kg m^{-3} .

1. Représenter schématiquement, sur le graphe (P, T) le diagramme de corps pur eau et indiquer le nom des trois courbes d'équilibre ainsi que l'état physique de l'eau dans chacun des domaines.
2. Calculer, en atm K^{-1} , au point triple, les pentes des courbes de fusion, de vaporisation et sublimation de l'eau dans le diagramme (P, T).
3. Etablir la relation entre la pression (en atm) et la température de fusion (en K).

Exercice N°2 On donne les valeurs des pressions et des températures des points A, B et C du diagramme de phases d'un corps pur :

Points	A	B	C
T(K)	186,9	196,9	263
P(atm)	0,005	1000	1

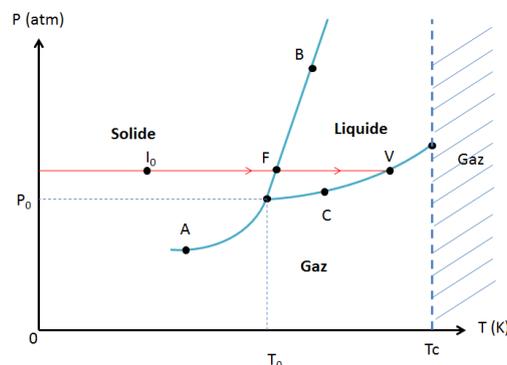


Figure 1 : Diagramme de phases de SO_2 pur.

Les enthalpies de sublimation, de vaporisation et de fusion sont supposées constantes et la vapeur est assimilée à un gaz parfait. Données : $R= 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H_{vap}= 27,2 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H_{sub}= 35,76 \text{ KJ/mol}$.

On utilisant la relation de Clausius-Clapeyron montrer que :

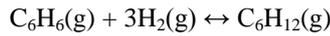
1. $\ln(P_{vap})= - 3273/T_{vap} + 12,44$ et $\ln(P_{sub})= -4304/T_{sub} + 17,73$.
2. Trouver la température T_t et la pression P_t au point critique.
3. Sachant que la courbe de fusion est assimilée à une droite avec une pente de $(dP/dT)= 1144,8$ sous la forme $P_{fus}= 1144,8 T_{fus} + b$. Trouver la valeur de b.
4. En portant de l'état initial représenté par le point I_0 (10atm, 153K) on fait subir un échauffement isobare, quelle est la température au point F et au point V. Donner la courbe d'analyse thermique isobare correspondant aux points I_0 , F et V. $T_F= 196 \text{ K}$ et $T_V= 323,8 \text{ K}$.

Exercice N°3 La pression de vapeur saturante de l'ammoniac liquide est donnée en fonction de la température par la relation (P en pascal et T en Kelvin) : $\ln(P)_{liq} = 19,49 - (3063/T)$.

Et la pression de sublimation de l'ammoniac solide par : $\ln(P)_{sol} = 23,03 - (3754/T)$.

1. En déduire la température du point triple de l'ammoniac T_t .
2. Calculer l'enthalpie standard de vaporisation, sublimation et fusion au point triple. Avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice N°4 On étudie la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane:



A la température de 530K, et sous une pression de 1atm. Le mélange initial est constitué de 1 mole de benzène et de 3 moles d'hydrogène. A l'équilibre, le nombre de mole est de 2,31.

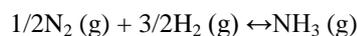
1. Donner la variance de ce système et quelle est la composition de mélange à l'équilibre?
2. Calculer la constante d'équilibre. En déduire l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_R(T)$ de la réaction.

Exercice N°5 Un des procédés d'obtention de Calcium (Ca) sous forme de métal, consiste à réduire la chaux (CaO) par l'Aluminium (Al). Le procédé est réalisé dans un appareillage composé d'un réacteur, ou s'effectue la réduction de l'oxyde et d'un condenseur pour la récupération des vapeurs de (Ca) pur; l'ensemble indilatable est maintenu sous vide poussé et à 1350°C jusqu'à l'établissement de l'équilibre, le condenseur est alors séparé du réacteur et refroidi. Données:

	Etat	ΔH°_{f298} Kcal/mol	S° cal/mol.K	Tf °C	ΔH_f Kcal/mol	T_{eb} °C
Ca	Gaz	46	36,8			
CaO	Solide	-151,5	9,5			
Ca(AlO ₂) ₂	Solide	-545,0	21,7	2600		
Al	Solide	0	6,8	660	2,5	2500

- a) Ecrire la réaction considérée et en déduire la variance du système à l'équilibre.
- b) Déterminer la pression de vapeur du Calcium.
- c) Au cours du refroidissement du condenseur, le (Ca) passera-t-il par l'état liquide?

Exercice N°6 Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac:



On donne à 298K et $R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

	N_2	H_2	NH_3
$\Delta H^\circ_r 298 \text{ K.cal.mol}^{-1}$	-	-	-11,04
$S^\circ 298 \text{ K.cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	45,77	31,21	46,01

1. Calculer la variance de ce système. Déterminer la valeur de ΔG°_R et de la constante d'équilibre K à 298K.
2. Etablir à la variation de la constante d'équilibre avec la température. Calculer sa valeur à 773K.
3. Comment favoriser la réaction de formation de l'ammoniac à 773K.

Exercice N°7 Considérons la réaction suivante à 298K: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

1. Calculer la variance du système et l'enthalpie standard de réaction. 2) Calculer l'énergie de la liaison C—H à 298K. 3) Calculer l'enthalpie de sublimation du carbone à 298K.

Données à $T= 298\text{K}$: $\Delta h^\circ(\text{CH}_4, \text{g})= -17,9\text{K cal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{HCl}, \text{g})= -22\text{Kcal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{g})= -20\text{Kcal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{Cl—Cl})= -58\text{Kcal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{H—Cl})= -103\text{Kcal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{C—Cl})= -78\text{Kcal/mole}$, $\Delta h^\circ(\text{H—H})= -104\text{Kcal/mole}$.

Exercice N°8 On donne pour l'équilibre:



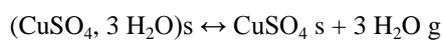
$$\Delta H^\circ_f, 298\text{K. cal. mol}^{-1} \quad -68,3 \quad -57,8$$

$$\Delta G^\circ_f, 298\text{K. cal. mol}^{-1} \quad -56,7 \quad -54,6$$

A partir des données thermodynamiques déterminer la température pour laquelle le liquide et la vapeur sont en équilibre.

1. Calculer la constante d'équilibre K_p à cette température et en déduire la pression d'équilibre.
2. Comment favoriser la transformation de l'eau liquide en eau vapeur?
3. Calculer la pression à la température de 398K. On suppose que ΔH°_R et ΔG°_R restent constants.

Exercice N°9 Dans un réacteur de 2 litre on introduit à $T= 298\text{K}$, du sulfate de cuivre anhydre $(\text{CuSO}_4)_s$ et du $(\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O})_s$, En quantités égales et $2,2 \cdot 10^{-4}$ moles de vapeur d'eau $(\text{H}_2\text{O})_g$.



Données: $\Delta H^\circ_R(298)= 35,400\text{K. cal. mol}^{-1}$

1. A l'équilibre à 298K, le nombre de moles de H_2O gaz est de $8,2 \cdot 10^{-4}$ mol.
 - a) Quel était le signe de ΔG_R avant l'équilibre?
 - b) Quelle est la valeur de la variable chimique ζ_{eq} .
 - c) Quelle est la valeur de 298K.
2. Si le rendement de la réaction à l'équilibre est de 20%, quel était le nombre de moles de $(\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O})$ solide, présent à l'instant initial?
3. En supposant que $\Delta_R C_p$ est nulle, la valeur de la constante d'équilibre K_{eq} à 323K serait-elle supérieur ou inférieure à celle à 298K? En déduire la variation d'entropie de la réaction.
4. Quelle est la quantité de chaleur $Q_{T,V}$ consommée lorsqu'on atteint l'équilibre à 298K.