

Série TD N°2

Exercice N 1 :

On considère un gaz parfait dans un état **A** caractérisé par les variables d'état suivant :

T = 273 K ; V_A = 12 L ; P_A = 1 atm il subit une compression adiabatique réversible jusqu'à l'état **B** défini par **T_B = 400 K**

1. Calculer le nombre de moles de gaz utilisé
2. Calculer les variables d'état suivantes **P_B et V_B**
3. Calculer pour ce gaz et lors de cette transformation : la chaleur, le travail, les variations d'énergie interne et d'enthalpie.

Données : $C_p = 7 \text{ cal / K. Mol}$; $R = 2 \text{ cal / K. Mol} = 0.082 \text{ l. atm / k.mol}$

Exercice N 2 :

On considère une certaine quantité de gaz parfait dans état (1) caractérisé par :

T₁ = 300 K ; P₁ = 1 atm ; V = 50 L

On effectue, à partir de l'état initial, successivement les 4 transformations suivantes.

1. Transformation adiabatique réversible jusqu'à l'état (2) caractérisé par **T₂ = 400 K**
 2. Transformation à pression constante jusqu'à l'état (3) caractérisé par **T₃ = 350 K**
 3. Transformation à volume constante jusqu'à l'état (4) caractérisé par **T₄ = T₁**
 4. Transformation isotherme réversible ramenant le gaz vers l'état (1)
- I. Représenter qualitativement dans un diagramme de Clapeyron (p, v) la succession des quatre transformations décrites précédemment.
 - II. Calculer pour chaque transformation ainsi que pour le cycle, le travail, la chaleur, l'énergie interne et l'enthalpie.
 - III. Donner la nature du cycle

Donnée : $C_p = 5 \text{ cal / k. mol}$; $C_v = 3 \text{ cal / k. mol}$; $R = 2 \text{ cal / k. Mol}$

Exercice N 3 :

Une mole d'oxygène (gaz parfait et $\gamma = 1,44$) subit une détente adiabatique irréversible d'un état initial (caractérisé par une pression de 10 atmosphères et un volume de 2 litre) à un état final (caractérisé par une pression de 1 atmosphère).

- I. Déterminer la température finale puis le volume final du gaz.
- II. Déterminer pour ce gaz : le travail, la variation de l'énergie interne ainsi que celle de son enthalpie lors de cette détente.

Correction TD 1

Exercice N 1 :

1. le nombre de moles de gaz utilisé $\Rightarrow PV=nRT \Rightarrow n=0,5\text{mol}$
2. les variables d'état suivantes P_B et V_B

Relation de Laplace

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \quad \dots (1)$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P_A = \frac{nRT_A}{V_A} \\ P_B = \frac{nRT_B}{V_B} \end{array} \right.$$

$$(1) \Rightarrow \frac{nRT_A}{V_A} V_A^\gamma = \frac{nRT_B}{V_B} V_B^\gamma$$

$$\Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

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

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

$$\text{AN: } \left\{ \begin{array}{l} V_B = 12 \cdot \left(\frac{273}{400} \right)^{\frac{1}{1,4-1}} \\ \gamma = \frac{c_p}{c_v} \\ c_p - c_v = R \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = 1,4 \quad \left\{ \begin{array}{l} V_B = 55\text{L} \end{array} \right.$$

$$P_B V_B = nRT_B \Rightarrow P_B = 2,98\text{atm}$$

3. Calcule la chaleur, le travail, les variations d'énergie interne et d'enthalpie.

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation adiabatique $\Rightarrow Q=0$

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \quad \text{et } Q=0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{transformation} \\ \text{adiabatique} \end{array} \right. \\ \Delta U = W &= n c_v \Delta T = \\ &= 0,5 \cdot 5 \cdot (400 - 273) \\ \Delta U = W &= 317 \text{ cal} \\ \Delta H &= n c_p \Delta T \\ \Delta H &= 0,5 \cdot 7 \cdot (400 - 273) \\ \Delta H &= 444,5 \text{ cal} \end{aligned}$$

Exercice N 2 :

$$V_2 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 32,33\text{l} \Rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = 2,03\text{mol} ; P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow P_2 = 2,06\text{atm}$$

$$P_3 V_3 = nRT_3 \Rightarrow V_3 = 28,28\text{l} ; P_4 V_4 = nRT_4 \Rightarrow P_4 = 1,76\text{atm}$$

Représenter qualitativement dans un diagramme de Clapeyron (p, v)

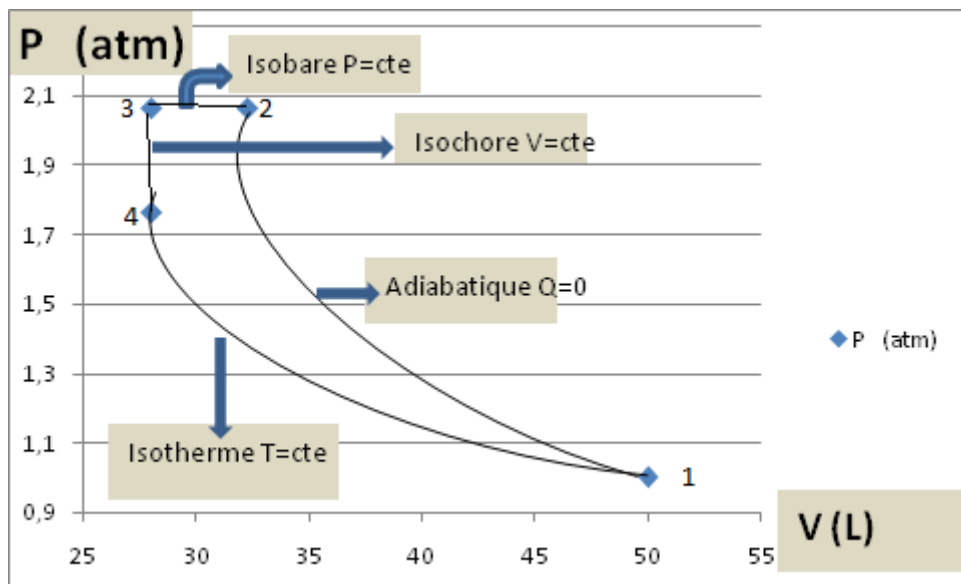


Figure : représentation de Diagramme de Clapeyron $P = f(V)$

Calcule pour chaque transformation ainsi que pour le cycle, le travail, la chaleur, l'énergie interne et l'enthalpie.

1-Transformation adiabatique :

$$Q = 0 ; \quad \Delta U = nC_V \Delta T = W = 609 \text{ cal et } \Delta H = nC_P \Delta T = 1011 \text{ cal}$$

2-Transformation isobare :

$$Q = nC_P \Delta T = -500 \text{ cal} ; \Delta U = nC_V \Delta T = 304 \text{ cal et } \Delta H = nC_P \Delta T = -500 \text{ cal} ; W = P_{est} \Delta T = 2024 \text{ cal}$$

3-Transformation isochore :

$$W = 0 ; Q = \Delta H = nC_P \Delta T = -507 \text{ cal} = \Delta U = nC_V \Delta T \text{ et}$$

4-Transformation isotherme

$$\Delta U = nC_V \Delta T = 0 ;$$

$$\Delta H = nC_P \Delta T = 0 ; W = -nRT \ln \frac{V_1}{V_4} = -Q$$

Pour le cycle

$$W_{cycle} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$\Delta U_{cycle} = \sum \Delta U_i = 0 \text{ puisque } U \text{ est une fonction d'état}$$

Exercice N 3 :

I. la température finale puis le volume final du gaz.

$$\text{gaz parfait: } pV = nRT \Rightarrow p_A V_A = nRT_A$$

$$\Rightarrow T_A = \frac{p_A V_A}{nR}$$

$$n = 1 : T_A = \frac{10,2}{1 \cdot 0,082}$$

$$T_A = 244 \text{ K}$$

$$p_B V_B = p_A V_A$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}$$

$$V_B = V_A \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\text{AN: } V_B = 10 \left(\frac{10}{1} \right)^{\frac{1}{1,4}} \Rightarrow V_B = 9,8 \text{ L}$$

$$T_B = ?$$

$$T_B = \frac{p_B V_B}{nR} \Rightarrow \text{AN: } T_B = 119,5$$

$$\text{II) } \Delta U = w + q, \quad q = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta U = w = n C_V \Delta T &= n C_V (119 - 244) \quad \left. \vphantom{\Delta U = w = n C_V \Delta T} \right\} C_V = 0,186 \\ &= 1 \cdot (0,186) \cdot (119 - 244) \end{aligned}$$

$$\Delta U = w = -23,25 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T = 1 \cdot 0,268 \cdot (119 - 244)$$

$$\Delta H = 33,48 \text{ J}$$

Série TD N°2

Exercice N1 :

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal
 Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h^\circ_f, 298 (\text{CH}_4, \text{g})$.
2. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

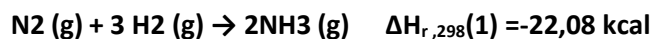
$$C_p (\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal/mol K} \quad C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal/mol.K} ; C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal/mol K}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : } \Delta h^\circ_{\text{vap}, 373} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal/mol}$$

Exercice N 2

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,8 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont

$$C_p (\text{N}_2, \text{g}) = 6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3} T ; C_p (\text{NH}_3, \text{g}) = 5,72 + 8,96 \cdot 10^{-3} T ; C_p (\text{H}_2, \text{g}) = 6,65 + 0,52 \cdot 10^{-3} T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

Exercice N 3

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante : $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{g})$

- a) à partir des enthalpies molaires standards de formation.
- b) à partir des énergies de liaisons
- c) donner une explication aux résultats trouvés

$$\text{On donne : } \Delta h^\circ_{\text{f}, 298} (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 33,6 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta h^\circ_{\text{f}, 298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) = -275,9 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

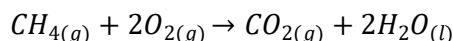
$$\Delta h^\circ_{\text{f}, 298} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Liaison	H-H	C-H	C-C	O-H	C-O	C=C
Δh°_{298} (liaison)	- 434,7	- 413,8	- 263,3	- 459,8	- 313,5	- 611,8

Correction TD2

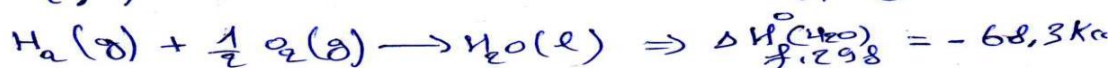
Exercice N1 :

1- Calcule l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_{4(g)})$



Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie standard de formation du méthane gazeux

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_j \Delta H_{f,298}^\circ (\text{produits}) - \sum n_i \Delta H_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$



$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) + \cancel{\Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2)}$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2) = 0 \Rightarrow \text{puisque } \text{O}_2 \text{ est un corps simple}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) = -\Delta H_{r,298}^\circ - (\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}))$$

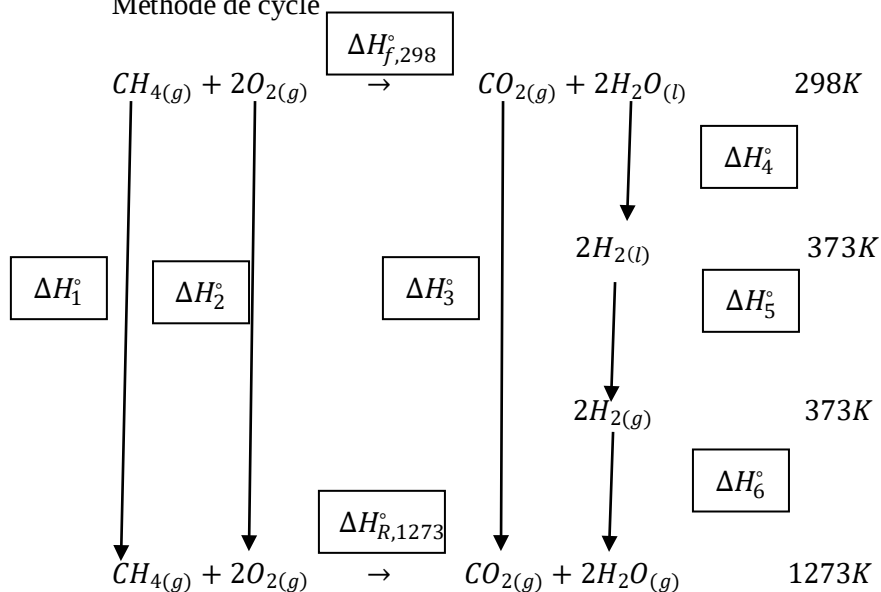
$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) = +212,8 - (-94,05 - 2 \times 68,3)$$

$$\boxed{\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) = -17,85 \text{ Kcal/mol}}$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_{4(g)}) = -17,85 \text{ Kcal/mol}$$

2- Calcule l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

Méthode de cycle



$$\sum \Delta H(\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{R,1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_{f,298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [(C_p(CH_{4(g)} + 2O_{2(g)}))] dT = 27,69 Kcal$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [(C_p CO_{2(g)})] dT = 10,92 Kcal$$

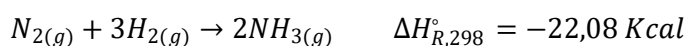
$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{1273} 2[(C_p H_2O_{(l)})] dT = 2,70 Kcal$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta H_v^\circ = 19,40 Kcal$$

$$\Delta H_6^\circ = \int_{298}^{1273} 2[(C_p H_2O_{(g)})] dT = 16,56 Kcal$$

$$\Delta H_{R,1273}^\circ = -190,91 Kcal$$

Exercice N 2



On applique la loi de Kirchhoff (pas de changement de phases dans cet intervalle de température)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT = -22,08 + \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3}T) dT +$$

$$\Delta H_f^0 = -18,22 - 15,36T + 8,04 \cdot 10^{-3}T^2$$

Exercice N 3

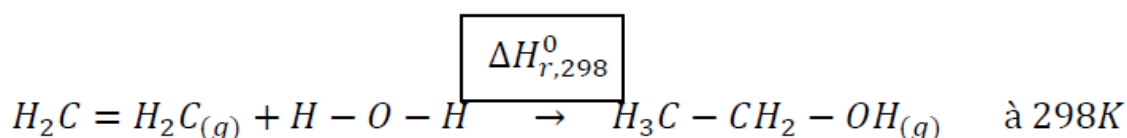
Calcule l'enthalpie standard de la réaction suivante : $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow C_2H_5OH_{(g)}$

a-à partir des enthalpies molaires standards de formation.

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(C_2H_5OH_{(g)}) - \Delta H_{f,298}^0(C_2H_{4(g)}) - \Delta H_{f,298}^0(H_2O_{(g)}) = -25,3Kj$$

b-à partir des énergies de liaisons

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum n_j \Delta H_{298}^0 (\text{Liaisons des produits gazeux}) - \sum n_i \Delta H_{298}^0 (\text{Liaisons des réactifs gazeux})$$



$$4\Delta H_{298}^0(C-H) + \Delta H_{298}^0(C=C) = -2267KJ$$

$$2\Delta H_{298}^0(O-H) = -919,6KJ$$

$$5\Delta H_{298}^0(C-H) + \Delta H_{298}^0(C-O) + \Delta H_{298}^0(C-C) + \Delta H_{298}^0(O-H) = -3105,6KJ$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 79KJ$$

C- La valeur trouvée en (b) est différente de celle trouvée en (a) car les enthalpies des énergies des liaisons sont calculées à partir des méthodes approchées .On suppose que les liaisons sont identiques et ont la même valeur dans les différentes molécules

En général il faut faire des corrections sur les structures pour trouver les valeurs des enthalpies de formation déterminées expérimentalement