

Contrôle : Thermodynamique**Exercice 01 :**

1. Sachant que G est une fonction d'état et sa différentielle est une DTE, trouver l'expression de la chaleur latente de compression h_T en fonction des variables d'état V et T .
2. Montrer que C_p est une fonction de pression.

Exercice 02 :

On mélange dans une enceinte adiabatique 360g d'eau à 25 °C avec 36g de glace à 0 °C.

1. Calculer la température d'équilibre thermique.
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

On donne : Chaleur spécifique molaire de l'eau liquide $C_p(\text{eau}) = 75.25 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Variation d'enthalpie de fusion de la glace :

$$\Delta H^\circ_{\text{fusion}}(\text{eau solide}) = 5.94 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

Exercice 03 :

Une mole de N_2 , considérée comme gaz parfait est portée de 20 °C et 1atm à 100 °C.

Calculer la quantité de chaleur reçue par le système, sa variation d'énergie interne et sa variation d'enthalpie dans les deux cas suivants

- Lorsque la transformation est isochore
- Lorsque la transformation est isobare

On donne $C_p(\text{N}_2) = 33 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution

Exercice 01: (5 Pts)

1. L'expression de la chaleur latente en fct de V et T .

$$\text{on a } G = H - TS ; \quad dG = dH - d(TS) ,$$

$$\text{et } H = U + PV ; \quad dG = d(U + PV) - d(TS)$$

$$\text{donc } dG = dU + PdU + VdP - Tds - SdT$$

$$\text{ou } \boxed{dW = -PdV} \quad \text{et} \quad \boxed{dQ = Tds} \quad (0.25)$$

$$\Rightarrow dG = -PdV + Tds + PdV + VdP - Tds - SdT$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT} \quad (0.5)$$

G est une fonction d'état donc sa différentielle est une DTE

$$\text{donc } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (0.1)$$

$$\text{on sait que } dH = d(U + PV) = VdP + PdS \quad (0.1)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{donc } \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \quad (0.1)$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = h_T + U ; \quad \text{par identification:}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{on trouve } \boxed{h_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \quad (0.1)$$

2. C_p est une fonction de pression.

ona : $dH = C_p dT + (hT + u) dP$ (o.f)

dH est une DTIE : $\left(\frac{\delta C_p}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\delta(hT + u)}{\delta T}\right)_P$ (o.f)

$$\left(\frac{\delta C_p}{\delta P}\right)_T = -T \left(\frac{\delta^2 U}{\delta T^2}\right)_P - \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\delta C_p}{\delta P}\right)_T = -T \left(\frac{\delta^2 U}{\delta T^2}\right)_P$$
 (o.f)

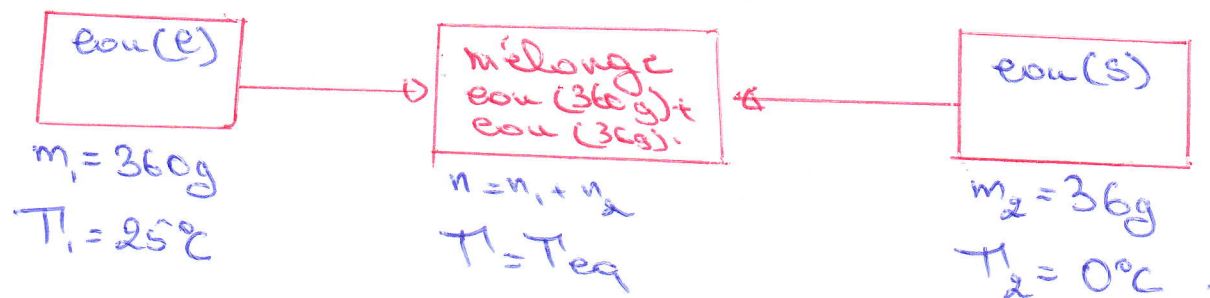
$$dC_p = -T \left(\frac{\delta^2 U}{\delta T^2}\right)_P dP$$

donc : $C_p = \int -T \left(\frac{\delta^2 U}{\delta T^2}\right)_P dP$ (o.f)

donc C_p est une fonction de pression.

Exercice 02: (7pts)

• Enceinte adiabatique $\Rightarrow Q_{\text{échange}} = 0$.



1. La Température d'équilibre T_{eq} :

• Quantité de moles : $n = \frac{m}{M}$.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad ; \quad n_2 = \frac{360}{18} = 20 \text{ moles (eau à } 25^\circ K) \text{ .}$$
 (o.f)

$$n_2 = \frac{m_2}{M} = \frac{36}{18} = 2 \text{ moles} \quad (\text{glace à } 0^\circ\text{C}) \quad (0,5)$$

• La transformation se fait dans un milieu adiabatique.

4. à $P = \text{constante}$.

$$(0,5) \quad \sum Q_i = 0 ; \quad \sum Q_i = \sum Q_{P_i} = \sum \Delta H_i \quad (0,5)$$

• d'enthalpie d'échauffement du corps froid.

$$\Delta H_2 = n_2 C_p \Delta T ; \quad \Delta H_2 = 2 \cdot 75,25 \cdot (T_{eq} - 273)$$

• d'Enthalpie de fusion du corps froid. 0,5

$$\Delta H_3 = n_2 \Delta H_{\text{fusion}}$$

$$\Delta H_3 = 2 \cdot 5,94 \cdot 10^3 = 11880 \text{ J} \quad (0,5)$$

• d'Enthalpie de refroidissement du corps chaud.

$$\Delta H_1 = n_1 C_p \Delta T ; \quad \Delta H_1 = 20 \cdot 75,25 (T_{eq} - 298)$$

$$\Delta H_1 = 1505 (T_{eq} - 298) \quad (0,5)$$

$$\sum \Delta H_i = 0 ; \Rightarrow 1505 (T_{eq} - 298) + 150 (T_{eq} - 273)$$

$$+ 11880 = 0 .$$

$$1655 T_{eq} = 477560 ; \quad T_{eq} = 288,46 \text{ K} \quad (1)$$

2. La variation d'Entropie

$$\Delta S_{\text{sys}} = \sum \Delta S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \quad (0,5)$$

• d'Entropie de refroidissement du corps chaud.

$$\Delta S_1 = \int_{T_i}^{T_f} n_1 C_p \frac{dT}{T} = n_1 C_p \ln \frac{T_{eq}}{T_i} \quad (0,25)$$

$$DS_1 = 20.75,25 \ln \left(\frac{288,46}{298,0} \right) = -48,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

• d'Entropie d'Echauffement du corps froid.

$$DS_2 = \int_{T_1}^{T_{eq}} n_2 c_p \frac{dT}{T} ; DS_2 = n_2 c_p \ln \frac{T_{eq}}{T_1}$$

$$DS_2 = 2.75,25 \ln \left(\frac{288,46}{273} \right) ; DS_2 = 8,29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

• d'Entropie de fusion.

$$DS_3 = n_2 \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} ; DS_3 = \frac{2.5,94 \cdot 10^3}{273,15} ; DS_3 = 43,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$DS_{sys} = 43,5 + 8,29 - 48,96$$

$$DS_{sys} = 2,83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 03: (8 PTs)

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

- Transformation isochore ($V = \text{cst}$)

$$C_p - C_v = R ;$$

$$C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33 - 8,31) = 24,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT ;$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

$$V = \text{cst} ;$$

$$W = 0 ;$$

$$Q_v = \Delta U$$

2^e Enthalpie

$$H = U + PV \quad (0,5)$$

$$dH = dU + d(PV); \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$V = \text{cst}; \quad dU = 0; \quad dH = dU + VdP$$

$$\Delta H = \Delta U + V \int_{P_1}^{P_2} dP; \quad W = 0; \quad \Delta U = Q_v;$$

$$\Delta H = Q_v + V(P_2 - P_1) \quad (0,5)$$

$U = U_1 = U_2$; Calcul de V_1 et P_2 .

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1; \quad P_2 V_2 = n_2 R T_2; \quad n_1 = n_2; \quad V_1 = V_2.$$

$$(0,25) \quad P_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot P_1; \quad P_2 = \frac{100 + 273}{20 + 273} \cdot 1,013 \cdot 10^5$$

$$P_2 = 1,29 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (0,25)$$

$$V_1 = ?; \quad n_1 R T_1 = P_1 V_1; \quad V_1 = \frac{n_1 R T_1}{P_1}; \quad V_1 = \frac{1,8314 \cdot 293}{10^5}$$

$$V_1 = 0,024 \text{ m}^3 \quad (0,25)$$

$$\Delta H = 1975,2 + 0,024(1,29 - 1) \cdot 10^5; \quad \Delta H = 696 + 1975,2$$

$$\Delta H = 2671,2 \text{ J} \quad (0,25)$$

2. à $P = \text{cst}$; La variation d'enthalpie est égale à Q dégagée. $Q_p = \Delta H \quad (0,25)$

$$Q_p = n c_p \Delta H = n c_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow Q_p = 26640 \text{ J} \quad (0,25)$$

$$du = Q_p + w ; w = -Pdv ; du = Q_p - Pdv$$

$$du = Q_p - P \int_{V_1}^{V_2} dv ; \Delta u = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

Calcul de V_1 et V_2 :

$$P_1 = P_2 = 1 \text{ atm} ;$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 ; V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} ; V_1 = \frac{1.8,314 (20+273)}{1,013 \cdot 10^5}$$

$$V_1 = 0,024 \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = nRT_2 ; V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} ; V_2 = \frac{1.8,314 (100+273)}{1,013 \cdot 10^5}$$

$$V_2 = 0,029 \text{ m}^3$$

$$\Delta u = 2640 - 1,013 \cdot 10^5 (0,029 - 0,024)$$

$$\Delta u = 2133,5 \text{ J}$$