



TDs – 4^{ème} Série

Exercice 1: Entropie lors d'un changement de phase:

On prend une mole d'eau qu'on vaporise à la température $T = 100^\circ\text{C}$ ($\approx 373 \text{ K}$) sous une pression $P = 1 \text{ atm}$. L'eau liquide et la vapeur d'eau étant en équilibre ($\text{Liq} \rightleftharpoons \text{Vap}$) à cette température et à cette pression, on peut donc considérer la vaporisation comme transformation thermodynamique réversible. Déterminez la variation d'entropie molaire de changement de phase $\Delta_1^2 s$ de cette transformation en fonction de la variation de l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta h_{373, \text{vap}}^\circ$.

Exercice 1: Entropie lors d'un changement de phase: (Solution)

$$\Delta_1^2 s = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_p}{T} \text{ car } T = \text{Constante. Or : } Q_p = \Delta h_{373, \text{vap}}^\circ \text{ donc: } \Delta_1^2 s = \frac{\Delta h_{373, \text{vap}}^\circ}{T}$$

En conséquence, pour tout changement de phase réversible, on a: $\Delta_1^2 s_\varphi = \frac{\Delta h_\varphi}{T_\varphi}$ où φ désigne changement de phase

Exercice 2: Entropie d'une réaction chimique en fonction de la température à pression constante:

Considérons la réaction chimique suivante à la température $T = 298^\circ\text{K}$: $\text{CO (gaz)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (gaz)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (gaz)}$.

1- Calculez l'entropie ΔS_{299}° de cette réaction sachant que l'entropie molaire s des réactifs et des produits est telle que: $s(\text{CO}_2) = 51,1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $s(\text{CO}) = 47,3 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $s(\text{O}_2) = 49,0 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2- En déduire s'il s'agit d'une réaction chimique spontanée à la température considérée ($T = 298^\circ\text{C}$).

Exercice 2: Entropie d'une réaction chimique en fonction de la température à pression constante: (Solution)

$$1- \Delta S_{289}^\circ = 1 \times s(\text{CO}_2) - 1 \times s(\text{CO}) - \frac{1}{2} \times s(\text{O}_2) = 1 \times (51,1) - 1 \times (47,3) - \frac{1}{2} (49) = - 20,7 \text{ cal.K}^{-1}$$

2- Cette réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie: on passe de 2 gaz à un seul gaz, l'ordre augmente, donc ce n'est pas une réaction spontanée à 298°K

Exercice 3: Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique avec la température à pression constante:

Dans le cours, nous avons étudié la variation de l'enthalpie libre ΔG_p d'une substance avec la température à pression constante. Trouvez maintenant la variation de l'enthalpie libre ΔG_p avec la température à pression constante dans le cas d'une réaction chimique.

Exercice 3: Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique avec T à P constante: (Solution)

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \text{ (relation 1)}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \text{ et } \Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\text{En remplaçant dans la relation 1, on obtient: } \Delta G_T = \Delta H_{T_0} - T \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\text{Or : } \Delta H_{T_0} - T \Delta S_{T_0} = \Delta G_{T_0} \text{ Donc : } \Delta G_T = \Delta G_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Exercice 4: Variation de l'enthalpie libre dans le cas d'un gaz parfait :

Considérons une mole d'un gaz parfait qui subit une compression isotherme ($T = 298 \text{ K}$) le faisant passer d'une pression $P_1 = 1 \text{ atm}$ à une pression $P_2 = 2 \text{ atm}$.

1- Calculez la variation d'enthalpie libre ΔG de cette compression

2- En déduire si cette compression peut se produire spontanément.

Exercice 4: Variation de l'enthalpie libre dans le cas d'un gaz parfait: (Solution)

$$1- \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln(2) = 410 \text{ cal.mol}^{-1}$$

2- $\Delta G > 0$, ce qui veut dire que la transformation ne peut se faire spontanément. En effet, un gaz ne se comprime jamais spontanément.

Exercice 5: Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation réversible:

1^{er} cas: Le gaz parfait est défini par les variables d'état T et V:

Considérons n moles d'un **gaz supposé parfait** qui subit une **transformation réversible** entre un état initial défini par la température T_1 et le volume V_1 et un état final défini par la température T_2 et le volume V_2 . Déterminez la variation totale de l'entropie $\Delta_1^2 S_{T,V}$ du gaz pendant cette transformation.

Solution du 1^{er} cas:

On sait d'après la 1^{ère} identité thermodynamique que $dU = TdS - PdV$, donc: $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$

Or, pour un gaz parfait, on a $PV = nRT$, donc: $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

Pour un gaz parfait, on a aussi: $dU = nc_{v,n}dT = \frac{nR}{\gamma-1}dT$ où $c_{v,n} = \frac{R}{\gamma-1}$ (voir la 2^{ème} série des TDs)

$$D'où: dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

En intégrant T entre T_1 et T_2 et V entre V_1 et V_2 , on obtient: $\Delta_1^2 S_{T,V} = nR \left[\frac{1}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$

2^{ème} cas: Le gaz parfait est défini par les variables d'état T et P:

Considérons n moles d'un gaz supposé parfait qui subit une transformation réversible entre un état initial défini par la température T_1 et la pression P_1 et un état final défini par la température T_2 et la pression P_2 . Déterminez la variation totale de l'entropie $\Delta_1^2 S_{T,P}$ du gaz pendant cette transformation.

Solution du 2^{ème} cas:

$$\text{Nous venons de montrer que } dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

La différenciation de l'équation d'état des gaz parfaits donne (voir démonstration dans le chap.2): $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

En injectant cette dernière relation dans l'expression de dS, on obtient:

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + nR \left(\frac{dV}{V} \right) = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

L'intégration entre P_1 et P_2 et entre V_1 et V_2 donne: $\Delta_1^2 S_{P,V} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\ln \frac{P_2}{P_1} + \gamma \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$

3^{ème} cas: Le gaz parfait est défini par les variables d'état V et P:

Considérons n moles d'un gaz supposé parfait qui subit une transformation réversible entre un état initial défini par la température T_1 et la pression P_1 et un état final défini par la température T_2 et la pression P_2 . Déterminez la variation totale de l'entropie $\Delta_1^2 S_{V,P}$ du gaz pendant cette transformation.

Solution du 3^{ème} cas:

En procédant de la même manière que dans le calcul précédent, on trouve que la variation de l'entropie $\Delta_1^2 S_{P,T}$ d'un gaz parfait évoluant réversiblement d'un état initial défini par la température T_1 et la pression P_1 à un état final défini par la température T_2 et la pression P_2 est: $\Delta_1^2 S_{P,T} = \frac{nR}{\gamma-1} \left[\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} + (1-\gamma) \ln \frac{P_2}{P_1} \right]$