

TD15 - Enthalpie

Exercice 1

I. V_0
 $P_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $T_0 = 273 \text{ K}$

$\xrightarrow[\text{V = constante}]{\text{isochore}}$

$V_1 = V_0$
 $P_1 = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 T_1

$$n = 1 \text{ mol}$$

II. V_0
 $P_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $T_0 = 273 \text{ K}$

$\xrightarrow[\text{P = constante}]{\text{isobare}}$

V_2
 $P_2 = P_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 T_2

On a de plus
 $T_2 = T_1$ car la paroi
 entre les compartiments
 est diatherme

$$V_0 = \frac{nRT_0}{P_0}$$

A.N. : $V_0 = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \quad (= 22 \text{ L})$

1) Le compartiment I subit une transformation isochore

$$V_0 = \frac{nRT_0}{P_0} = \frac{nRT_1}{P_1} \rightarrow T_1 = \frac{P_1}{P_0} T_0 \quad \text{A.N. : } T_1 = 382 \text{ K}$$

et $T_1 = T_2$

Le compartiment II subit une transformation isobare

$$P_0 = \frac{nRT_0}{V_0} = \frac{nRT_2}{V_2} \Rightarrow V_2 = \frac{T_2}{T_0} V_0$$

A.N. : $V_2 = \frac{382}{273} \times 2,2 \cdot 10^{-2} = 3,08 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$

2) Pour le compartiment II, la transformation est isobare donc

$$Q_2 = \Delta H_2 = n C_{pm} (T_2 - T_0)$$

\rightarrow $Q_2 = \frac{5}{2} n R (T_2 - T_0)$ avec $n = 1 \text{ mol}$

A.N. : $Q_2 = \frac{5}{2} \times 8,3 \times (382 - 273) = 2,26 \cdot 10^3 \text{ J}$

3) $\Delta U_2 = n C_{vm} \Delta T = \frac{3}{2} n R (T_2 - T_0)$ A.N. : $\Delta U_2 = 1,36 \cdot 10^3 \text{ J}$

$\delta W_2 = - P_0 dV$ avec P_0 constante

$\Rightarrow W_2 = - P_0 (V_2 - V_0)$ A.N. : $W_2 = - 10^5 (3,08 - 2,2) \cdot 10^{-2}$
 $= - 8,8 \cdot 10^2 \text{ J}$

Soit $\Delta U_2 - W_2 = 1,36 \cdot 10^3 + 8,8 \cdot 10^2 = 2,24 \cdot 10^3 \text{ J}$

identiques à Q_2 (l'écart vient des arrondis au fil des calculs).

4) Dans le cas du compartiment I, $W_1 = 0$ car la transformation est isochore ($dV = 0$).

On a ainsi $Q_1 = \Delta U_1 = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0) = \Delta U_2$ car $T_1 = T_2$

A.N. : $Q_1 = 1,36 \cdot 10^3 \text{ J}$

EXERCICE 2



Dans l'état final, le système est en équilibre mécanique donc
 $P_{ext} = P_{int} \Rightarrow$ la pression du système vaut P_0
 dans l'état final.

Les parois sont diathermes, l'équilibre thermique dans l'état final se traduit par : $T_{int} = T_{ext} \Rightarrow$ la température finale du système est donc égale à T_1 , température du thermostat.

On peut écrire que la pression est constante : $P_0 = \frac{nRT_0}{V_0} = n \frac{RT_1}{V_1}$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{T_1}{T_0} V_0$$

2) La transformation est monobare et la pression du système est égale à P_0 dans l'état initial et dans l'état final, on a donc

$$Q = \Delta H = n C_{pm} (T_1 - T_0)$$

D'autre part: $C_{pm} - C_{vm} = R$ (Mayer)

$$\Rightarrow C_{pm} = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R \quad \text{d'où}$$

$$Q = \frac{7}{2} n R (T_1 - T_0)$$

Démonstration:

$$W = -P_0 (V_1 - V_0)$$

$$= -P_0 V_1 + P_0 V_0$$

$$= -n R T_1 + n R T_0 \quad \text{soit } W = -n R (T_1 - T_0)$$

$$Q = \Delta U - W \quad (\text{1er principe})$$

$$\hookrightarrow Q = \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0) - (-n R (T_1 - T_0)) = \frac{7}{2} n R (T_1 - T_0)$$

3) (*) L'entropie échangée avec le thermostat à la température T_1 :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_1}$$

$$\text{soit } S_{\text{éch}} = \frac{7}{2} n R \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

$$\Delta S = S(T_1, P_0) - S(T_0, P_0)$$

$$= \frac{7}{2} n R \ln(T_1) - \frac{7}{2} n R \ln(T_0) - n R \ln(P_0) + n R \ln(P_0) + S_0 - S_0$$

$$\Delta S = \frac{7}{2} n R \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

L'entropie créée:

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$$

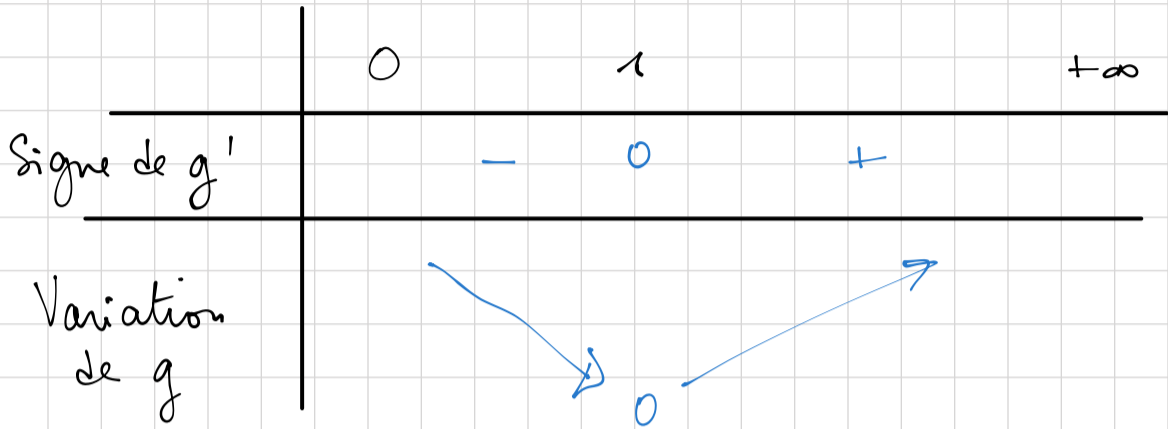
$$= \frac{7}{2} n R \left(\ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - 1 + \frac{T_0}{T_1} \right)$$

remarque beaucoup
au cas du
cours

On va utiliser une autre méthode que celle du cours

On pose $y = \frac{T_0}{T_1}$ et on étudie $g(y) = -\ln y - 1 + y$

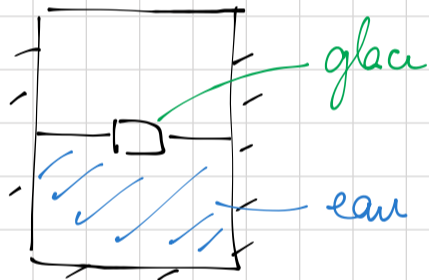
$g'(y) = -\frac{1}{y} + 1$ $y > 1$ a priori



) $g(y)$ donc S_{cree} est toujours positive

Pour $T_1 \neq T_0$, $S_{cree} > 0$, la transformation est irréversible.

EXERCICE 3



dans l'état final, l'eau est en équilibre solide - liquide, la température finale vaut donc 0°C

On sépare le système en 2.

eau liquide
 $m_1 = 1\text{ kg}$
 $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$

eau liquide
 $m_1 = 1\text{ kg}$
 $\theta_F = 0^\circ\text{C}$

glace
 $m_2 = 1\text{ kg}$
 $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$

eau liquide : glace
 x : $m_2 - x$
 $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$: $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$

ici on utilise le fait que H est une fonction d'état

seule une masse inconnue x a fondu

θ_F est connue mais on cherche x .

$$\Delta H_1 = m_1 c (T_F - T_1)$$

$$\Delta H_2 = x h_{\text{fus}} \quad (\text{par définition, } h_{\text{fus}} \text{ est la variation d'enthalpie correspondant à la fusion d'une masse unité (= par kg)})$$

H est extensive donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ pour le système complet

La réaction a lieu à pression constante dans un calorimètre

$$\text{donc } \begin{cases} \Delta H = Q & (\text{isobare}) \\ Q = 0 & (\text{calorimètre} \Rightarrow \text{adiabatique}) \end{cases}$$

$$\text{On a ainsi } \Delta H = 0 \text{ soit } x h_{\text{fus}} + m_1 c (T_F - T_1) = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{m_1 c (T_1 - T_F)}{h_{\text{fus}}}$$

A.N.: On peut laisser c et h_{fus} en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ comme on fait le rapport entre les deux.

$$x = \frac{1 \times 4,18 \times 30}{333} = 0,377 \text{ kg}$$

Rq: on vérifie $x < m_2$ masse initiale de glace. Dans le cas contraire il aurait fallu reprendre le calcul en considérant que dans l'état final toute la glace avait fondu.

$$2) \text{ Pour le liquide: } \Delta S_1 = m_1 c \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right)$$

$$\text{Pour la masse } x \text{ de glace ayant fondu: } \Delta S_2 = \frac{x h_{\text{fus}}}{T_F}$$

$$S \text{ extensive} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\text{A.N.} : \Delta S = 1 \times 4,18 \ln\left(\frac{273}{303}\right) + 0,377 \times \frac{333}{273} = 0,24 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

La transformation est bien irréversible (des glaçons fondent dans de l'eau chaude).