

Corrigé N° 9 — Semaine du 10 Novembre 2025

## Thermodynamique

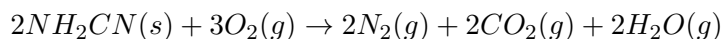
### 1. Vrai ou faux ?

	Vrai	Faux
a. La variation d'énergie interne d'un système pendant une transformation physique ou chimique est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni ou reçu. <i>Vrai : c'est ce que nous avons vu en cours, il s'agit du premier principe de la thermodynamique</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. La variation d'enthalpie d'un système pendant une transformation physique ou chimique est toujours égale à la chaleur fournie au système. <i>Faux : ceci est vrai seulement lorsque la transformation a lieu à pression constante.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
c. La capacité calorifique spécifique (en J/K/kg) est une grandeur extensive. <i>Faux : cette valeur, en J/K/kg est une grandeur intensive, qui est donnée pour un matériau donné, en revanche, la capacité calorifique en J/K, non spécifique est une grandeur extensive qui augmente avec la masse de matière.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
d. Une réaction est endothermique si la variation d'enthalpie est positive et les produits ont moins d'énergie que les réactifs. <i>Faux : dans une réaction endothermique, les réactifs absorbent de l'énergie pour se transformer en produits. On obtient, alors des produits plus énergétiques que les réactifs.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
e. L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend uniquement de l'état initial et du chemin de transformation. <i>Faux : cela dépend de l'état initial et de l'état final mais pas du chemin de transformation.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

- |   | Vrai                                | Faux                                |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| f. Lorsqu'un gaz est comprimé par un piston, son entropie augmente. <i>Faux : le piston impose un déplacement des particules gazeuses et donc cela diminue le nombre de configurations et l'entropie décroît. Si les particules gazeuses ont moins de place à occuper (la diminution du volume correspond à une augmentation de la pression) elles s'approchent et sont obligées de s'organiser (l'ordre augmente ce qui correspond à une diminution d'entropie).</i> | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| g. La combustion de carburant dégage de la chaleur. <i>Vrai : Il s'agit d'une réaction de combustion qui est toujours exothermique. L'énergie dégagée vient de l'énergie stockée dans les liaisons des molécules et libérée lors de l'oxydation des carbones.)</i>  | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| h. L'entropie d'un corps simple est nulle à 0 °C. <i>Faux : un corps simple a une entropie nulle à 0 Kelvin. (troisième loi de thermodynamique)</i>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |

## 2. Cyanamide

On considère la réaction suivante, faite dans un récipient ouvert à la pression atmosphérique, et à une température constante de 125°C. On considère que tous les gas en présence sont des gas parfaits.



L'énergie interne du système diminue pendant la réaction :  $\Delta U = -742.7kJ$  par mole de cyanamide  $NH_2CN$ . En partant du premier principe de la thermodynamique (et de l'équation des gas parfaits), calculez la quantité de chaleur échangée pendant la réaction, et dans quel sens. Pour cela il faut tout d'abord évaluer si il y a augmentation du nombre de moles de gas lors de la réaction, et le travail que cela engendre.

La réaction est elle exothermique ou endothermique ?

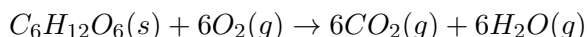
Lors de la réaction, pour 1 mole de  $NH_2CN$ , on à 3/2 mol de  $O_2(g)$  qui disparaissent, et 1 mole de chaque gas  $N_2(g)$ ,  $CO_2(g)$ ,  $H_2O(g)$ . Le nombre total de moles de gas passe donc de 3/2 à 3, donc 1.5 moles de gas sont formées. Cela engendre une variation de volume, la loi des gas parfaits dit que  $P\Delta V = \Delta nRT$ , et donc un travail fourni de  $w = -P\Delta V = -\Delta nRT$ . Le premier principe de la thermodynamique nous dit que  $\Delta U = q + w = q - \Delta nRT$ . La chaleur échangée est donc :  $q = \Delta U + \Delta nRT$ . Donc  $q = -742.7kJ + 1.5mol * 8.314J/mol/K * 398K = -737.7kJ/mol$  de cyanamide

réagi.  $q$  est négative, la chaleur est donc dégagée lors de la combustion, c'est une réaction exothermique. Mais on voit bien aussi qu'une partie de l'énergie interne va dans le travail d'expansion de volume.

### 3. Combustion du glucose

La combustion du glucose  $C_6H_{12}O_6(s)$  est très importante pour les organismes qui respirent de l'oxygène (comme les êtres humains) car cela nous donne de l'énergie. La réaction aux conditions standards avec l'oxygène gazeux produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

- a. Ecrire et équilibrer la réaction (n'oubliez pas de préciser aussi si les réactifs et produits sont des solides, des liquides ou des gaz).



- b. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta H_r^0$ . On vous donne les enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  suivantes :

1.  $\Delta H_f^0[C_6H_{12}O_6(s)] = -1273.3 \text{ kJ/mol}$
2.  $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393.5 \text{ kJ/mol}$
3.  $\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -285.8 \text{ kJ/mol}$
4.  $\Delta H_f^0[H_2O(g)] = -241.8 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta H_{f,i}^0(\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta H_{f,j}^0(\text{réactifs})$$

On écrit donc cela, pour une mole de glucose, en se souvenant que l'enthalpie standard de l'oxygène gazeux est nulle (voir slides du cours) :

$$\Delta H_r^0 = 6\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 6\Delta H_f^0(H_2O(l)) - \Delta H_f^0(C_6H_{12}O_6(s)) - 6\Delta H_f^0(O_2(g))$$

On trouve donc :  $\Delta H_r^0 = 6(-393.5) + 6(-285.5) - (-1273.3) - 0 = -2802.5 \text{ kJ/mol}$

A noter que ce que l'on vient de calculer ci-dessus est l'enthalpie standard de réaction, qui implique que l'on prend tous les éléments dans leur état stable à pression et température ambiante, donc on a du choisir l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide.

- c. Est-ce que  $\Delta H_r^0$  correspond à l'enthalpie de la réaction telle que décrite plus haut ? Quelle est la différence ? Calculez l'enthalpie de la réaction décrite plus haut.

Comme dit ci-dessus, on a calculé l'enthalpie standard, mais la réaction telle qu'écrite plus haut forme de l'eau sous forme de gaz et non liquide.

Donc pour calculer l'enthalpie de la réaction, il faut cette fois considérer l'enthalpie standard de formation de l'eau sous forme de gas.

$$\Delta H_r = 6\Delta H_f^0(CO_2(g)) + 6\Delta H_f^0(H_2O(g)) - \Delta H_f^0(C_6H_{12}O_6(s)) - 6\Delta H_f^0(O_2(g))$$

$$\text{On trouve donc : } \Delta H_r = 6(-393.5) + 6(-241.8) - (-1273.3) - 0 = -2538.5 \text{ kJ/mol}$$

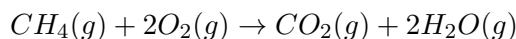
- d. Vous avez lu quelque part que cerveau d'un(e) étudiant(e) en période de travail intense fonctionne à une puissance de 25W environ. On voudrait donc calculer quelle masse de glucose faudra-t-il que l'étudiant(e) consomme pour maintenir ce rendement pendant une heure. Est-ce que l'on peut calculer cela à partir de l'enthalpie de la réaction ? Pourquoi ? Non, car l'enthalpie de la réaction nous donne l'énergie disponible, mais il faut aussi tenir compte du terme entropique (énergie thermique perdue pour créer ou retirer du désordre dans le système), donc pour évaluer l'énergie utile pour la réaction, il faut considérer l'enthalpie libre  $\Delta G$  de la réaction.
- e. On supposera que l'enthalpie libre d'oxydation de  $C_6H_{12}O_6(s)$  en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau à 37°C est  $\Delta G_r = -2828$  kJ/mol. Que représente l'enthalpie libre (aussi appelée énergie de Gibbs) ? Calculez alors la masse de glucose demandée à la question précédente, en prenant l'hypothèse que toute la combustion va vers le cerveau. L'enthalpie libre est comme indiqué ci-dessus la quantité d'énergie utile, donc celle qui va nous intéresser ici. On voit au passage qu'elle n'est pas trop différente de l'enthalpie, il se trouve que la variation d'enthalpie libre du glucose est dominée par sa contribution enthalpique (seuls 2.5% de l'énergie proviennent de la contribution entropique). La puissance de 25 W est donc 25J/s. Pendant une heure (3600s), le cerveau consomme donc une énergie de  $E = 3600 \cdot 25 = 90$  kJ. Pour fournir une énergie utile équivalente à partir de la combustion du glucose, il faudra donc fournir la même quantité d'énergie utile, et on a  $\Delta G_r = -2828$  kJ/mol, donc il nous faudra  $90 \text{ kJ} / 2828 \text{ kJ/mol} = 3.2 \cdot 10^{-2}$  mole de glucose. On peut calculer la masse molaire du glucose :  $M = 180$  g/mol, donc la masse à consommer sera :

$$m = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \times 180 \text{ g/mol} = 5.7 \text{ g}$$

. Mais bien sûr ce calcul prend l'hypothèse que toute l'énergie est transférée au cerveau et qu'il n'y a pas de pertes...

#### 4. Combustion du méthane.. et un peu d'eau

- a. Calculez la variation d'entropie associée à la réaction :



Pour cela on vous donne les entropies à 298K :

1.  $S^0[CH_4(g)] = 186 Jmol^{-1}K^{-1}$
2.  $S^0[O_2(g)] = 205 Jmol^{-1}K^{-1}$
3.  $S^0[CO_2(g)] = 214 Jmol^{-1}K^{-1}$
4.  $S[H_2O(g)] = 189 Jmol^{-1}K^{-1}$

On trouve, à partir de la réaction chimique, que

$$\begin{aligned} \Delta S_r &= S^0[CO_2(g)] + 2S[H_2O(g)] - S^0[CH_4(g)] - 2S^0[O_2(g)] \\ &= 214 + 2 \cdot 189 - 186 - 2 \cdot 205 = -4 Jmol^{-1}K^{-1} \end{aligned}$$

- b. Comment peut on interpréter ce résultat, en termes de variation d'entropie ? Entre les produits et les réactifs, on a le même nombre de moles à l'état gazeux. Le désordre est donc comparable pour les réactifs d'une part et les produits d'autre part, donc il n'est pas très étonnant que la variation d'entropie soit faible.
- c. Calculez la variation d'entropie dans le cas où l'eau est formée sous forme liquide, et non gazeuse. On vous donne  $S^0[H_2O(l)] = 70 Jmol^{-1}K^{-1}$   
On trouve alors :

$$\begin{aligned} \Delta S_r^0 &= S^0[CO_2(g)] + 2S^0[H_2O(l)] - S^0[CH_4(g)] - 2S^0[O_2(g)] \\ &= 214 + 2 \cdot 70 - 186 - 2 \cdot 205 = -242 Jmol^{-1}K^{-1} \end{aligned}$$

- d. Que pouvez vous dire sur ce changement d'entropie ? Il s'agit là de l'entropie standard puisque tous les éléments sont dans leur état standard. La forte décroissance d'entropie de ce système est associée à cette réaction qui fait passer de 3 moles de gaz à une seule mole de gaz, donc le désordre a diminué.
- e. Calculez l'entropie de fusion de la glace à 0°C et de vaporisation de l'eau à 100°C, sachant que  $\Delta H_{fus}[H_2O] = 6.01 kJ/mol$  et que  $\Delta H_{vap}[H_2O] = 40.7 kJ/mol$ . On doit retrouver la définition de l'entropie :  $\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$ . Donc  $\Delta S_{fus} = \frac{6.0110^3 J/mol}{273K} = 22.0 J/K/mol$ . De même :  $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$ . Donc  $\Delta S_{vap} = \frac{40.710^3 J/mol}{373K} = 109 J/K/mol$ .

## 5. Mesure de la chaleur spécifique de l'eau

Pour déterminer la chaleur spécifique de l'eau, 500 ml d'eau sont versés dans un récipient bien isolé (Dewar) sans couvercle (température initiale  $T_1 = 298K$ ). Dans le récipient se trouve un thermoplongeur avec une puissance de sortie de  $P = 500W$ . Le thermoplongeur est allumé pendant 30 secondes. La température finale de l'eau est mesurée à  $T_2 = 305.2K$ . (On sait que la chaleur représente la puissance fois la durée  $t$ , en prenant l'hypothèse que le plongeur travaille à puissance maximale ;  $1J = 1Ws$ ).

- a. Estimez à partir de ces résultats la chaleur spécifique de l'eau à pression constante.

On vérifie qu'il n'y a pas changement de phase, donc toute la chaleur va simplement faire monter la température de l'eau. On sait que  $\Delta Q = mc_p\Delta T$ , donc  $c_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$ ,

$$c_p = \frac{500W \cdot 30s}{500g \cdot 7.2K} = 4.17JK^{-1}g^{-1}$$

- b. Si maintenant je mets des glaçons dans l'eau de départ (moitié glaçons et moitié eau, le tout formant 500ml comme au départ), et que la température de départ est de 273.15 degrés K, quelle sera la température finale après 30 secondes de thermoplongeur ? On donne la chaleur latente de fusion l'eau : 334 kJ/kg.

Il faut tenir compte de la fusion de l'eau, et donc :  $\Delta Q = mc_p\Delta T + m/2\Delta H_f$ , mais voyons d'abord si la puissance est suffisante pour fondre mes 250g de glaçons. Pour cela il faudrait :  $\Delta Q_{fondre} = m/2\Delta H_f = 250 \cdot 334 = 83500J$ . J'ai à disposition  $\Delta Q = 500 \cdot 30 = 15000J$ . Donc la température finale restera à la température initiale, 273.15K, et j'aurai simplement un peu fondu la glace.