

Faculté de chimie, USTHB,
1^{ère} année (ST). Thermodynamique
2013 /2014

USTHB
Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediène

SERIE N° 2 : Propriétés des gaz

Exercice 1 : Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R, sachant qu'une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,414 litres dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Donner les résultats en (l.atm.K⁻¹.mol⁻¹), (J.K⁻¹.mol⁻¹) et (cal. K⁻¹.mol⁻¹).

Données : Conditions Normales de T et P(CNTP): T = 0°C, P = 1 atm. 1atm = 1,01325 · 10⁵ Pa.

$$R = P_{atm} \times V_m^3, \quad 1 \text{ cal} \rightarrow 4.18 \text{ J}$$

Exercice 2 : La vapeur d'eau peut être décrite par l'équation d'état de Van der Waals suivantes : $(P + a/V^2)(V - b) = nRT$ où a et b sont des constantes

a- Calculer la pression d'une mole de vapeur d'eau dans chacun des cas suivant :
V = 10 l ; V = 5 l ; V = 2 l ; V = 0.5 l

b- Faire le même calcul si le gaz était parfait.

c- Déduire l'erreur relative ($\frac{\Delta P}{P}$) que l'on commettrait (en %) dans chaque cas si on considèrerait la vapeur d'eau comme gaz parfait. On donne : a = 5,464 l²atm ; b = 0,03049 l

$$R = 0,082$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P_{gp} - P_{gr}}{P_{gp}}$$

Exercice 3 : le mélange qui se compose de 0,15 g d'hydrogène (H₂), de 0,700g d'azote (N₂) et de 0,340 g d'ammoniac (NH₃) a une pression totale de 1 atm à la température de 27 °C. Calculer :

- La fraction molaire de chaque gaz
- La pression partielle de chaque gaz
- Le volume occupé par chaque gaz ainsi que le volume total du mélange.

$$P_i = P_T \cdot X_i$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{P_i}$$

Exercice 4 : On considère deux récipients à paroi rigide contenant l'un de l'hydrogène, l'autre du méthane. Au départ, on a

H₂ : P₁ = 5 atm ; T₁ = 250 K ; V₁ = 10 litres

CH₄ : P₂ = 40 atm ; T₂ = 300 K ; V₂ = 40 litres

1- Calculer les masses d'H₂ et CH₄ contenus dans chaque récipient.

2- On chauffe les deux récipients jusqu'à une température de 350 K. Calculer la pression de H₂ et celle de CH₄.

3- A l'aide d'un robinet, on met ensuite les deux récipients en communication. que se passe-t-il?

a- Calculer les pressions partielles de chaque gaz. En déduire la pression totale.

b- on ferme le robinet. Calculer les masses de H₂ et celle de CH₄ dans chaque récipient.

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l} = 10^3 \text{ l}$$

Solution série N°2 :

- Série N° 2 -

exo 010

1) $PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$

$R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R = \frac{P \times V}{nT}$

$R = \frac{1,0132 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{273} = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

$R = \frac{8,32}{4,18} = 2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

exo 020

24 06 2014

gaz réel $\Rightarrow \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$

gaz parfait $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$T = 298 \text{ K}$
 $n = 1 \text{ mol}$
 $a = 5,464$
 $b = 0,03049$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P_{G.P} - P_{G.R}}{P_{G.P}}$$

V	P (G.P)	P (G.R)	$\frac{\Delta P}{P}$
0,5	30,18	49,46	37%
2	14,19	12,92	9%
5	4,69	4,88	3%
10	2,39	2,44	2%

$V \nearrow \frac{\Delta P}{P}$
 $\nwarrow P$

Esc 3%
 mélange $\begin{cases} m_{H_2} = 0,15g \\ m_{N_2} = 0,7g \\ m_{NH_3} = 0,34 \end{cases}$

a) la fraction molaire de chaque gaz :

$$X_i = \frac{m_i}{\sum m_i} ; n = \frac{m}{M}$$

P totale :

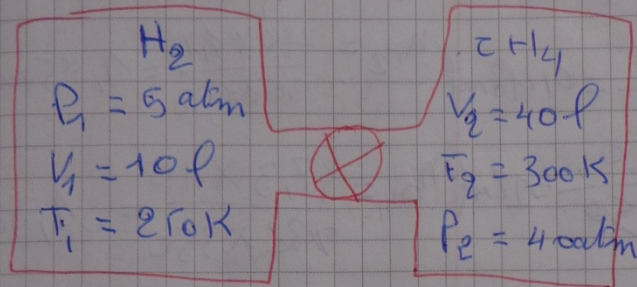
$$\frac{P_i}{P_T} = \frac{n_i (RT/V)}{n_T (RT/V)} \Rightarrow P_i = P_T \times \frac{n_i}{n_T} = P_T \times X_i$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{P_i}$$

$$V_T = \sum V_i = 9,14 \text{ f}$$

gaz	m_g	m_i^{mol}	x_i	$P_i \text{ atm}$	$V_i \text{ l}$
H_2	0,15	0,075	0,08	0,1625	2,96
N_2	0,7	0,025	0,2	0,2	3,09
NH_3	0,34	0,102	0,16	0,16	3,07

exer 048

masse de H_2 dans chaque compartiment

$$P_{H_2} V_{H_2} = n_{H_2} R T \Rightarrow n_{H_2} = \frac{P \times V}{R T} = 2,44 \text{ mol}$$

$$m_{H_2} = 2,44 \times 2 = 4,88 \text{ g}$$

$$* n_{CH_4} = \frac{P_{CH_4} \times V_{CH_4}}{R T_{CH_4}} = 65,04 \text{ mol}$$

$$m_{CH_4} = 65,04 \times 16 = 1040,6 \text{ g}$$

$$* P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \times R T}{V_{H_2}} = \frac{2,44 \times 8,314 \times 350}{10} = 7 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{65,04 \times 8,314 \times 350}{40} = 46,66 \text{ atm}$$

si on ouvre le robinet : $V_f = V_1 + V_2 = 10 + 40 = 50 \text{ l}$

$$P_f = \sum P_i = P_1 + P_2 = 1,4 * 37,3 = 38,7 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{nRT}{V_T} \Rightarrow \frac{21,44 \times 0,082 \times 350}{50}$$

$$P_{H_2} = 1,4 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{65,04 \times 0,082 \times 350}{50} = 37,3 \text{ atm}$$

* détermination des masses après fermeture relative

1 ^{er} compartiment	2 ^{es} compartiment
$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{R_T} = 0,48 \text{ mol}$	$n_{H_2} = \frac{40 \times 1,4}{0,082 \times 350} = 1,95 \text{ mol}$
$n_{CH_4} = \frac{37,3 \times 10}{0,082 \times 350} = 12 \text{ mol}$	$n_{CH_4} = \frac{37,3 \times 40}{0,082 \times 350} = 51,98$

* $m_{H_2} = (n_1 + n_2) M_{H_2} = (0,48 + 1,95) \times 2 = 4,88 \text{ g}$

* $m_{CH_4} = (n_1 + n_2) M_{CH_4} = (12 + 51,98) \times 16 = 1040,1 \text{ g}$

H₂ : $m_1 = 0,48 \times 2 \Rightarrow$
 $m_2 = 1,95 \times 2 \Rightarrow$

CH₄ : $m_1 = 12 \times 16 \Rightarrow$
 $m_2 = 51,98 \times 16 \Rightarrow$

24 06 2014

Exercice 1. (Echelles de températures)

Dans l'échelle de Fahrenheit, la température de la glace fondante est 32°F , celle de l'eau bouillante de 212°F , toutes deux observées sous une pression de 1 atmosphère.

X 1) Quelle est la température repérée par le même nombre dans les échelles de Fahrenheit et de Celsius?

2) Quelle est la température, en $^{\circ}\text{F}$, d'un homme bien portant ($\vartheta = 37,5^{\circ}\text{C}$)?

3) Rappeler la relation et les différences fondamentales entre les échelles de Celsius et de Kelvin.

Exercice 2. (Etalonnage et précision d'un thermomètre à mercure)

Un thermomètre à dilatation de mercure, gradué linéairement, indique la division 2 au-dessous du point de repère fixe « zéro », lorsqu'il est placé dans la glace fondante (H_2O solide en équilibre thermodynamique avec H_2O liquide, à 0°C et sous 1 atm). Il indique la division + 102 dans la vapeur d'eau bouillante sous la pression atmosphérique.

1) Commenter ces données.

X 2) Etablir la relation mathématique entre l'indication (division) d de ce thermomètre et la température t du milieu dans lequel il se trouve, à l'équilibre thermique. Tracer les graphes représentant les variations de la température t et de la différence $(t-d)$ en fonction de la variable d . Commenter les deux graphes.

3) Quelle serait l'indication de ce thermomètre, à l'équilibre thermique, si on le plongeait dans un bain se trouvant à la température de $20,0^{\circ}\text{C}$?

4) Le mercure affleure la division 60 dans le thermomètre lorsque ce dernier est en équilibre thermique avec le liquide d'un bain. Quelle est la température, en $^{\circ}\text{C}$, de ce liquide ?

5) Avec quelle précision peut-on déterminer la température du bain si le thermomètre était gradué au 1/10 ?

Exercice 3. (Estimation en $^{\circ}\text{C}$ de la température du repère fixe « Zéro absolu » dans l'échelle Kelvin)

Un tube en verre, cylindrique, de diamètre constant, contient de l'air emprisonné à l'aide d'une goutte d'eau. Si on le plonge dans la glace fondante, la goutte d'eau se positionne à une hauteur h_0 égale à 49 mm. Lorsqu'il est plongé dans l'eau bouillante, la goutte d'eau se positionne à une hauteur h_{100} égale à 68 mm.

1) Etablir l'expression mathématique traduisant la relation entre la hauteur de la masse d'air et la température, en admettant (en 1^{ère} approximation) que le volume de l'air varie linéairement en fonction de la température (dilatation linéaire de l'air contenu dans le tube).

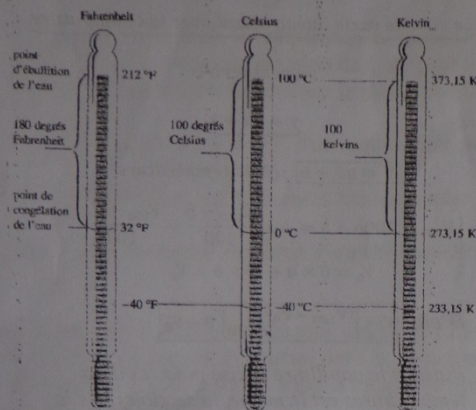
2) Déterminer la valeur, en $^{\circ}\text{C}$, de la température correspondant au 0 K.

Commentez.

2406 2014

Solution se la serie N°3 :

ST : 2013/2014

Série N°3, Thermodynamique**Exercice 1 :****1) Température repérée par le même nombre dans les échelles de Fahrenheit et de Celsius :**

On a que :

$$180^{\circ}\text{F} = 100^{\circ}\text{C} \Rightarrow 1^{\circ}\text{F} = \frac{5}{9}^{\circ}\text{C}$$

$$x^{\circ}\text{F} = x^{\circ}\text{C} + 32 \Rightarrow x \cdot (^{\circ}\text{F} - ^{\circ}\text{C}) = 32^{\circ}\text{F}$$

$$\Rightarrow x \cdot \left(1 - \frac{9}{5}\right)^{\circ}\text{F} = 32^{\circ}\text{F} \Rightarrow -\frac{4}{5}x^{\circ}\text{F} = 32^{\circ}\text{F}$$

$$\Rightarrow x = -40$$

2) Température en °F d'un homme bien portant ($\theta = 37,50^{\circ}\text{C}$) :

Nous avons démontré que -40°F équivaut à -40°C , nous pouvons donc l'utiliser comme point de référence. On aura donc la relation suivante :

$$\frac{\text{Nombre de degrés Fahrenheit}}{\text{Nombre de degrés Celsius}} = \frac{T_{\text{F}} - (-40)}{T_{\text{C}} - (-40)} = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}}$$

$$\frac{T_{\text{F}} + 40}{T_{\text{C}} + 40} = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}}$$

$$\frac{T_{\text{F}} + 40}{37,5 + 40} = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}} \Rightarrow (T_{\text{F}} + 40) \times 5 = (37,5 + 40) \times 9$$

$$5T_{\text{F}} + 200 = 697,5 \Rightarrow T_{\text{F}} = \frac{697,5 - 200}{5} = 99,5$$

3) Relation entre les échelles Celsius et Kelvin :

$$\text{Température (K)} = \text{Température (}^{\circ}\text{C)} + 273,15$$

$$\text{Température (}^{\circ}\text{C)} = \text{Température (K)} - 273,15$$

Exercice 2 :**1) Commentation des données :**

Les thermomètres utilisant l'échelle centésimale ne peuvent pas mesurer mais seulement repérer la température t . ~~On doit toujours faire une correction~~ on doit toujours faire une correction

2) Relation mathématique entre la température et la division ainsi que le tracé des courbes :**A- La relation linéaire thermométrique**

$$\Rightarrow T = ad + b \dots (*)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{glace fondante: } 0 = a \times d_0 + b \dots (1) \\ \text{vapeur d'eau: } 100 = a \times d_{100} + b \dots (2) \end{array} \right.$$

$$(2)-(1) : 100 = a(d_{100} - d_0) \Rightarrow a = \frac{100}{d_{100} - d_0}$$

De (1), on tire :

$$b = -ad_0 \Rightarrow b = \frac{-100 d_0}{d_{100} - d_0}$$

D'où la relation :

$$T = \frac{100}{d_{100} - d_0} d - \frac{100 d_0}{d_{100} - d_0}$$

$$T = 100 \times \frac{d - d_0}{d_{100} - d_0}$$

B- Correction entre la lecture de la division et la température du bain :

$$\text{D'après } (*), \text{ on a : } T = ad + b$$

La correction :

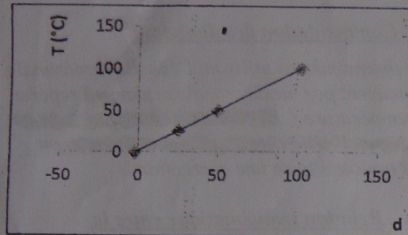
$$T - d = (ad + b) - d = d(a - 1) + b$$

$$T - d = d \left[\frac{100 - d_{100} + d_0}{d_{100} - d_0} \right] - \frac{100d_0}{d_{100} - d_0}$$

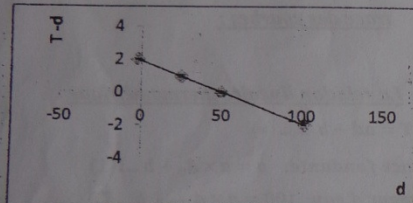
$$T - d = \frac{[100 - (d_{100} - d_0)] - 100d_0}{d_{100} - d_0} \dots (3)$$

C- Tracé des graphes :

d	-2	+25	+50	+102
T(°C)	0	25,923	49,923	99,843
T-d	2	0,973	0	-1,953



T = 0°C pour d = -2.



T-d = 0, aucune correction à faire pour d = 50.

3) La division correspondant à 20°C :

$$d = \frac{T-b}{a} \quad \begin{cases} a = 0,96 \\ b = 1,923 \end{cases}$$

$$d = \frac{20 - 1,923}{0,96} = 18,83$$

4) Température en °C correspondant à d = 60 :

$$T = ad + b = 0,96 \times 60 + 1,923 = 59,523^\circ\text{C}$$

5) La précision de la mesure de la température :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta d}{d} \Rightarrow \Delta T = T \times \frac{\Delta d}{d}$$

$$\Delta T = 59,523 \times \frac{0,2}{60} = 0,099 \approx 10\%$$

Exercice 3

1) Expression mathématique :

$$\frac{\text{Volume}}{V} = \frac{\text{hauteur}}{h} \times \frac{\text{surface}}{s}$$

s: section du tube capillaire.

h: la hauteur de la goutte d'eau par rapport à l'extrémité inférieure du capillaire.

Le volume varie linéairement avec la température

on peut écrire:

$$y = ax + b$$

$$V = a\theta + b \quad ; (\theta: \text{la température})$$

$$\begin{cases} V_{100} = 100a + b \Rightarrow a = \frac{V_{100} - b}{100} = \frac{V_{100} - V_0}{100} \\ V_0 = 0 \times a + b \Rightarrow b = V_0 \end{cases}$$

$$D'où : V = \left[\frac{(V_{100} - V_0)}{100} \right] \theta + V_0$$

Puisque le capillaire utilisé pour les deux températures est le même, la section reste la même, on peut écrire la formule en fonction de la hauteur :

$$V - V_0 = \left[\frac{(V_{100} - V_0)}{100} \right] \theta$$

$$h \times s - h_0 \times s = \left[\frac{(h_{100} \times s - h_0 \times s)}{100} \right] \theta$$

$$s \times (h - h_0) = s \times \left[\frac{(h_{100} - h_0)}{100} \right] \theta$$

$$h - h_0 = \left[\frac{(h_{100} - h_0)}{100} \right] \theta$$

$$h = \left[\frac{(h_{100} - h_0)}{100} \right] \theta + h_0$$

2) Température en °C correspondant à 0K :

Au zéro absolu, le volume est nul ($V = 0$ donc $h = 0$)

$$\left[\frac{(h_{100} - h_0)}{100} \right] \theta + h_0 = 0 \Rightarrow$$

$$\theta = 100 \times \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0}$$

$$\theta = 100 \times \frac{0 - 49}{68 - 49} = -257,87^\circ\text{C}$$

Commentaire :

La valeur trouvée est différente de celle trouvée en utilisant le mercure (-273,15 K).

USTHB
2013/2014 Faculté de Chimie
LMD- Licence ST-Chimie 2

Année

Echange de Chaleur – Calorimétrie (Série N°4)

Exercice N°1 :

Dans un calorimètre contenant 450g d'eau froide à 12°C, on verse 250g d'eau chaude à 80°C. Quelle est la température finale du mélange. (On négligera la capacité calorifique du calorimètre)

$$45 \times 20 = 900$$

$$25 \times 50 = 1250$$

$$900 + 1250 = 2150$$

$$2150 / 70 = 30.7$$

Exercice N°2 :

On désire obtenir un bain d'eau tiède à la température $T = 37^\circ\text{C}$ d'un volume total $V = 250\text{l}$, en mélangeant un volume V_1 d'eau chaude à la température initiale $T_1 = 70^\circ\text{C}$ et un volume V_2 d'eau froide à la température initiale $T_2 = 15^\circ\text{C}$.

Déterminer V_1 et V_2 en supposant négligeables toutes pertes thermiques lors du mélange.

Données : Chaleur massique de l'eau est $C(\text{H}_2\text{O}) = 4185 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Masse volumique de l'eau est $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$.

Exercice N°3 :

Dans un calorimètre de capacité thermique $C = 209 \text{ J.K}^{-1}$ contenant une masse d'eau $m_1 = 350 \text{ g}$ à une température initiale $T_1 = 16^\circ\text{C}$, On plonge un bloc de plomb de masse $m_2 = 280 \text{ g}$ à une température $T_2 = 98^\circ\text{C}$. La température d'équilibre mesurée est $T_e = 17.7^\circ\text{C}$. Déterminer la chaleur massique du plomb. **Données :** Chaleur massique de l'eau est $C(\text{H}_2\text{O}) = 4185 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Masse volumique de l'eau est $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$.

Exercice N°4 :

Calculer la quantité de chaleur qu'il faudra fournir à un glaçon pesant 235g pour le faire passer de -18°C à $+115^\circ\text{C}$.

Données : $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = 0,516 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,032 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 0,493 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, chaleur latente de fusion de l'eau est égale à $80,15 \text{ cal.g}^{-1}$, chaleur latente de vaporisation de l'eau est égale à $540,23 \text{ cal.g}^{-1}$, température de fusion de l'eau est égale à 0°C , température de vaporisation de l'eau est égale à 100°C .

Exercice N°5 :

1- Un calorimètre contient $m_1 = 95\text{g}$ d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, on ajoute $m_2 = 71\text{g}$ d'eau à $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Quelle serait la température d'équilibre T_e si l'on pouvait négliger la capacité calorifique du vase et de ses accessoires.

2- La température d'équilibre est en fait $T_e' = 31,3^\circ\text{C}$, en déduire la valeur en eau m_0 du vase et de ses accessoires.

Le même calorimètre contient maintenant $m_1' = 100\text{g}$ d'eau à $T_1' = 15^\circ\text{C}$, on y plonge un échantillon métallique de masse $m = 25\text{g}$ chauffé à $T_2' = 95^\circ\text{C}$. La température d'équilibre est $T_e'' = 16.7^\circ\text{C}$. Calculer la chaleur massique du métal.

La chaleur massique de l'eau est $C_p \text{ H}_2\text{O}_{(l)} = 4,18 \text{ J/g.K}$

24 06 2014
T_e = 31.3

Solution de la série N°4

1/

Série N°4

exo 018

$m_1 = 450 \text{ g}$ d'eau froide à $T_1 = 12^\circ \text{C}$
 $m_2 = 250 \text{ g}$ d'eau chaude de à $T_2 = 80^\circ \text{C}$

$T_{eq} : \sum Q_i = 0$ (système isolé)

$Q_{\text{eau froide}} + Q_{\text{eau chaude}} = 0$

$m_1 c_p (T_{eq} - T_1) + m_2 c_p (T_{eq} - T_2) = 0$

$m_1 c_p T_{eq} - m_1 c_p T_1 + m_2 c_p T_{eq} - m_2 c_p T_2 = 0$

$(m_1 + m_2) c_p T_{eq} = c_p (m_1 T_1 + m_2 T_2)$

$T_{eq} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$

$T_{eq} = \frac{450 \times 12 + 250 \times 80}{450 + 250} = 36,22$

24/06/2014

exo 018

$\sum Q_i = 0$

$Q_{\text{eau f}} + Q_{\text{eau ch}} = 0$

$m_2 c_p (T_{eq} - T_2) + m_1 c_p (T_{eq} - T_1) = 0$

$\rho V_2 c_p (T_{eq} - T_2) + \rho V_1 c_p (T_{eq} - T_1) = 0$

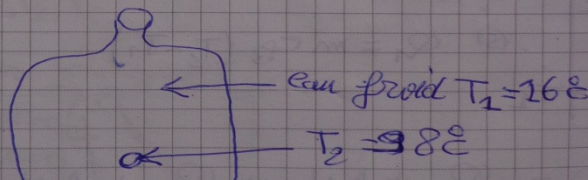
$\frac{V_2}{V_1} = \frac{-(T_{eq} - T_1)}{(T_{eq} - T_2)} = \frac{-(37 - 70)}{(37 - 15)} =$

$\begin{cases} V_1 + V_2 = 250 \text{ l} \dots (1) \\ V_2 = 1,5 V_1 \dots (2) \end{cases}$ ① et ②

$V_1 + 1,5 V_1 = 250 \text{ l}$

$V_1 = \frac{250}{2,5} = 100 \text{ l} \Rightarrow V_2 = 150 \text{ l}$

exo 038



24.06.2014

$$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_{\text{eau froide}} + Q_{\text{cal}} + Q_{\text{pb}} = 0$$

$$m_1 c_p (T_{\text{eq}} - T_1) + c(T_{\text{eq}} - T_1) + (c_{\text{pb}} - m_2 (T_{\text{eq}} - T_2)) = 0$$

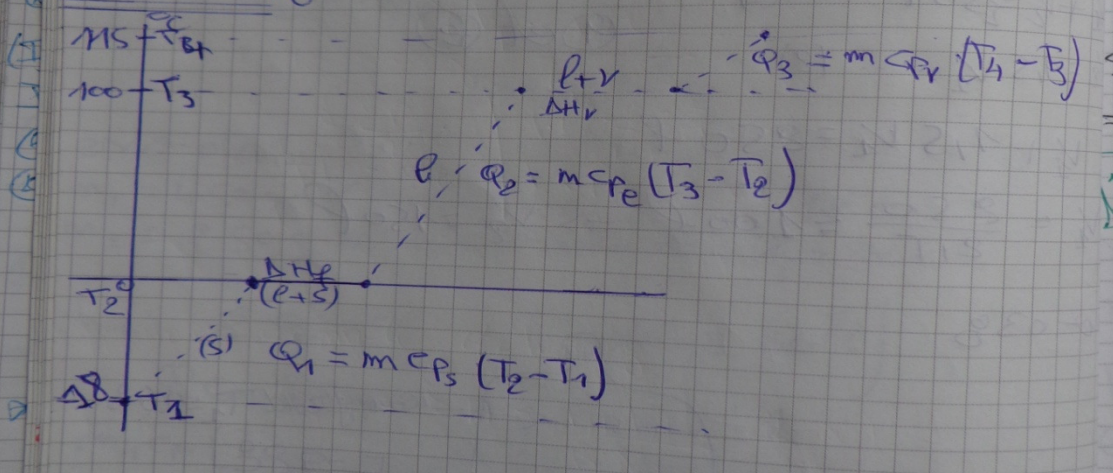
$$(T_{\text{eq}} - T_1)(m_1 c_p + c) = -c_{\text{pb}} m_2 (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$$c_{\text{pb}} = -\frac{(T_{\text{eq}} - T_1)(m_1 c_p + c)}{m_2 (T_{\text{eq}} - T_2)}$$

$$c_{\text{pb}} = -\frac{(17,7 - 16)(350 \times 10^{-3} \times 418,5 + 200)}{280 \times 10^{-3} (17,7 - 98)}$$

$$c_{\text{pb}} = 126,5 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

exo 048



24.06.2014

$$Q = Q_1 + \Delta H_f + Q_2 + \Delta H_v + Q_3$$

$$Q = m c_{pS} (T_2 - T_1) + \Delta H_f + m c_p (T_3 - T_2) + \Delta H_v + m c_{pL} (T_4 - T_3)$$

$$Q = 235 \times 0,516 (0 + 18) + 540,23 + 235 \times 0,4193 (115 - 100) + 235 \times 1,032 (100 - 48)$$

USTHB

Université des Sciences et de la Technologie
Bordj Boumedienne

Faculté de Chimie – Filière ST – 2013 / 2014

Thermodynamique : Série de TD N°5 (2 séances de TD)**Application du premier principe de la thermodynamique
aux transformations physiques d'un gaz****Exercice N° 1**

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

$T_A = 293 \text{ K}$; $V_A = 12 \text{ L}$ et $P_A = 1 \text{ atm}$

Il subit une compression adiabatique réversible jusqu'à l'état B défini par $T_B = 400 \text{ K}$

- 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 : $C_p = 7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 2 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exercice N° 2

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

$T_1 = 300 \text{ K}$; $P_1 = 1 \text{ atm}$ et $V = 50 \text{ L}$.

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

- a) Transformation adiabatique réversible jusqu'à l'état (II) caractérisé par $T_2 = 400 \text{ K}$
- b) Transformation à pression constante jusqu'à l'état (III) caractérisé par $T_3 = 350 \text{ K}$
- c) Transformation à volume constant jusqu'à l'état (IV) caractérisé par $T_4 = T_1$
- d) Transformation isotherme réversible ramenant le gaz vers l'état (I).

- 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.

Données : $C_p = 5 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_v = 3 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 2 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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 litres) à un état final (caractérisé par une pression de 1 atmosphère).

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

Exercice N°4 γ diatomique

Une mole de gaz parfait, initialement à l'état (A), caractérisé par $P_A = 1 \text{ atm}$ et $V_A = 22,4 \text{ litres}$ subit les transformations réversibles suivantes :

- Compression adiabatique jusqu'à $V_B = 7,5 \text{ litres}$
- Refroidissement isobare jusqu'à la température $T_C = 350 \text{ K}$
- Détente isochore jusqu'à l'état D caractérisé par $T_D = T_A$
- Retour à l'état initial par une détente isotherme.

- 1) Déterminer les coordonnées des différents états A, B, C et D (les donner sous forme de Tableau) et représenter le cycle sur un diagramme de Clapeyron.
- 2) Calculer la variation d'énergie interne, la variation d'enthalpie, le travail et la quantité de chaleur pour chaque étape et pour le cycle.
- 3) Vérifier le principe d'équivalence.
- 4) Donner la nature de cycle.

Solution de la série N°5

exercice 1
nombre de mole utilisés

$$P_A V_A = n R T_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{1 \times 10}{0,082 \times 293} = 95$$

calcul des variables d'état

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

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

24 06 2014

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ C_p - C_v = R \end{array} \right. \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$V_B = \left(\frac{293}{400} \right)^{\frac{1}{1,4-1}} \times 10 = 5,5 \text{ l}$$

$$P_B V_B = n R T_B \Rightarrow P_B = \frac{n R T_B}{V_B}$$

$$P_B = \frac{9,5 \times 0,082 \times 400}{5,5} = 2,98 \text{ atm}$$

3) calcul de W , Q , ΔU , ΔH
 $Q = 0$

$$\Delta U = n C_v (T_B - T_A) = 0,5 \times 5 \times (400 - 293) = 267,5 \text{ cal}$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T = 0,5 \times 7 \times (400 - 293) = 374,5 \text{ cal}$$

$$W = \Delta U = 374,5 \text{ cal}$$

esco 2 : état I \rightarrow état II

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = 1 \text{ atm} \\ T_1 = 300 \text{ K} \\ V_1 = 50 \text{ l} \end{array} \right. \xrightarrow[\text{rev}]{\text{adiabatique}} \left\{ \begin{array}{l} T_2 = 400 \text{ K} \\ P_2 = ? \\ V_2 = ? \end{array} \right.$$

état III \leftarrow état II

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_2 \\ T_3 = 350 \text{ K} \\ V_3 = ? \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isobare}} \left\{ \begin{array}{l} T_4 = T_1 = 300 \text{ K} \\ V_4 = V_3 = ? \\ P_4 = ? \end{array} \right.$$

$$2) T_1 V_1^{8-1} = T_2 V_2^{8-1} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{8-1}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{8-1}} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow V_2 = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{8-1}} \times V_1$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,66$$

$$V_2 = \left(\frac{300}{400} \right)^{\frac{1}{0,66}} \times 50$$

$$V_2 = 32,33 \text{ l}$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{50}{0,082 \times 300} = 2,03 \text{ mol}$$

$$P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow P_2 = \frac{n R T_2}{V_2}$$

$$P = \frac{2,03 \times 0,082 \times 400}{32,33} = 2,06 \text{ atm}$$

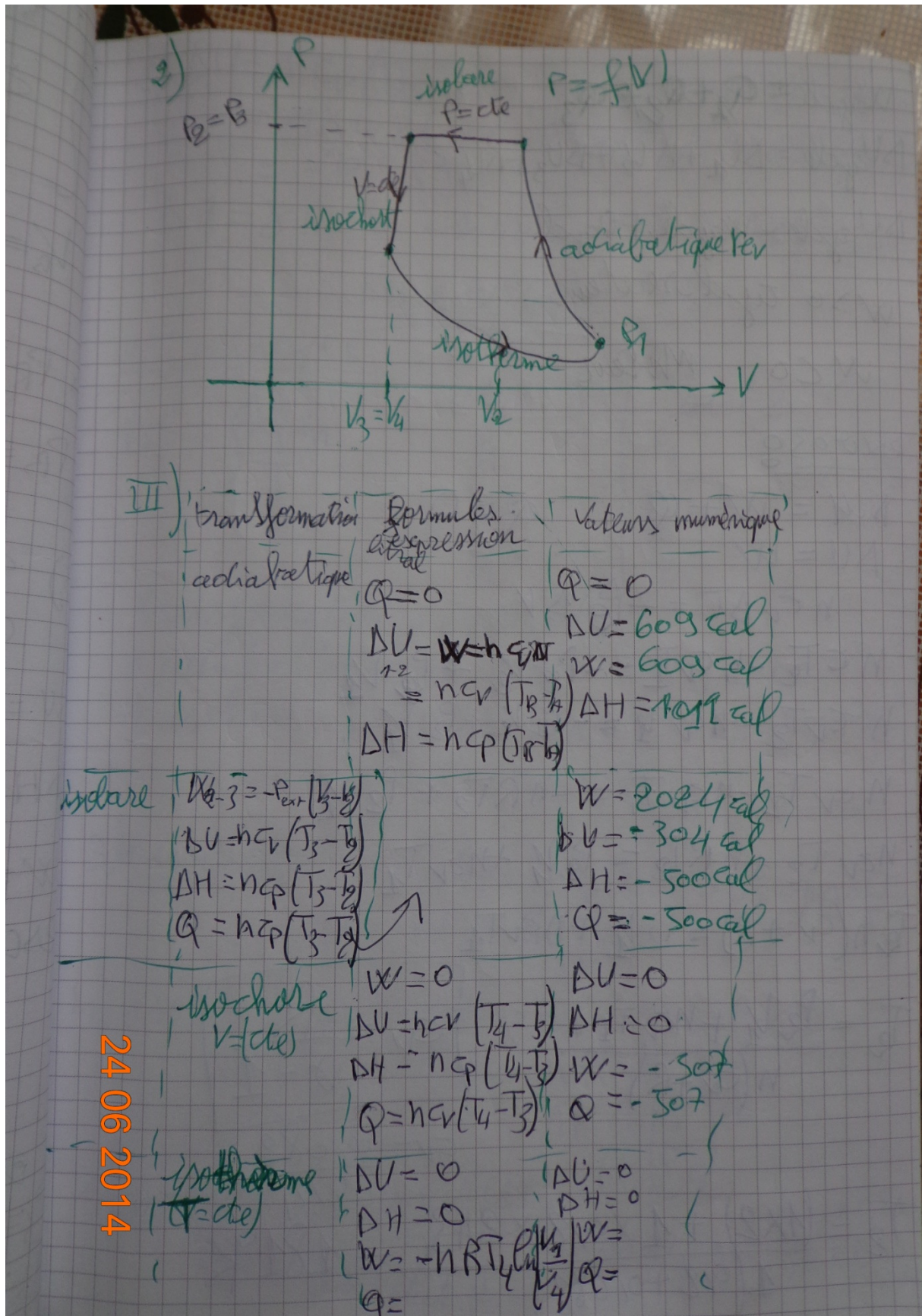
Etat III₀

$$P_3 V_3 = n R T_3$$

$$V_3 = \frac{n R T_3}{P_3} = 28,28 \text{ l}$$

Etat 4₀

$$P_4 V_4 = n R T_4 \Rightarrow P_4 = \frac{n R T_4}{V_4} = 1,76 \text{ atm}$$



$W_{\text{cycle}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$
 $\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$
 $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$
 $W > 0$ cycle récepteur
 $W < 0$ moteur

exercice 030
 $\Delta U = W + Q \quad Q = 0$
 $\Delta U = W$
 $n C_V \Delta T = -P_e \Delta V$
 $n C_V T_2 - n C_V T_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1$
 $n C_V T_2 - n C_V T_1 = -P_2 V_2 + P_2 V_1$
 $n C_V T_2 - n C_V T_1 = -n R T_2 + P_2 V_2$
 $n C_V T_2 + n R T_2 = P_2 V_2 + n C_V T_1$
 $T_2 n (C_V + R) = P_2 V_2 + n C_V T_1$
 $T_2 = \frac{P_2 V_2 + n C_V T_1}{n (C_V + R)}$

$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$

$C_V = \frac{0,082}{0,4}$

$T_2 = \frac{(1 \times 2) + 1 \times 0,2 \times 243}{1(0,2 + 0,082)}$

24 06 2014

$\Delta U = n C_V (T_2 - T_1)$
 $= 1 \times 0,2 (181 - 243,9) = -12,58 \text{ J}$
 $\Delta H = \gamma \Delta U = -1,44 \times 12,58 = -18,1155$

Faculté de chimie
1^o Année Licence ST

Année Universitaire : 2013/2014

Série de Travaux Dirigés N° 6
Second principe de la thermodynamique

EXERCICE 1 :

Une mole de gaz parfait en contact avec une source de chaleur à la température de 25°C se détend de manière réversible de 100 atm à 1 atm, calculer :

- 1) La variation d'entropie de la source
- 2) La variation d'entropie du gaz
- 3) La variation d'entropie totale et discuter son signe.

Donnée : la chaleur cédée par la source est égale à 2730 cal ($R = 2 \text{ Cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$$\Delta S_{\text{source}} = \frac{Q_{\text{cédée de la source}}}{T_{\text{source}}}$$

EXERCICE 2 :

Calculer la variation d'entropie ΔS lors de la détente réversible de 3 moles d'un gaz parfait initialement à 36°C de la pression initiale de 4 atm. à la pression finale de 1 atm :

- a) Dans le cas d'une détente isotherme
- b) Dans le cas d'une détente adiabatique (calculer le volume final et la température finale)

(on donne : $C_p = 3,5 R$ et $R = 2 \text{ Cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$$V_A = 19 \text{ L}$$

EXERCICE 3 :

Une mole d'oxygène (O_2 : gaz parfait) subit une détente adiabatique irréversible d'un état initial A ($P_A = 10 \text{ atm.}$; $T_A = 300 \text{ K}$) jusqu'à un état final B ($P_B = P_{\text{ext.}} = 1 \text{ atm.}$) . Calculer :

- a) - La température T_B ainsi que le volume V_B .
- b) - Le travail et la chaleur échangés par le gaz avec son milieu extérieur.
- c) - La variation d'entropie du gaz et celle du milieu extérieur (la température du milieu extérieur est constante et vaut 300K).

($C_v = 18,91 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1} = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

EXERCICE 4 :

Répondre l'exercice N°2 de la série N°5 (Premier principe) et calculer la variation d'entropie du gaz pour chaque étape des transformations successives et pour le cycle.

EXERCICE 5:

Calculer la variation d'entropie lorsqu'on mélange, dans une enceinte adiabatique à la température de 300K, 2 moles d'oxygène et 3 moles d'azote occupant respectivement un volume de 15 litres et un volume de 45 litres (les deux gaz sont supposés parfaits). En déduire la nature de la transformation. ($R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

EXERCICE 6:

je parle chaleur de chaleur
Soit un mélange, de manière calorifugée, d'une mole d'Hélium et d'une mole de Néon, supposés gaz parfaits (avec $C_v = 3/2 R$), occupant chacun le même volume, initialement à des températures différentes et sous des pressions différentes.

- Donner les expressions de la température et de la pression finales.
- Exprimer la variation d'entropie au cours du mélange.

EXERCICE 7:

Un morceau de plomb de masse 2590 grammes et initialement à 38°C est mis en contact avec une source infinie de chaleur (thermostat) de température 400°C. Calculer :

- La chaleur reçue par le plomb. ✓
- La variation d'entropie du plomb. ✓
- La chaleur cédée par la source. ✓
- La variation d'entropie de la source. ✓
- La variation d'entropie totale (ou entropie créée).

Données :

Masse molaire du plomb : 207,2 g/mol

Température de fusion du plomb : 327°C

Capacité calorifique du plomb (solide) : 6,52 cal.mol⁻¹.K⁻¹

Capacité calorifique du plomb (liquide) : 7,50 cal.mol⁻¹.K⁻¹

Chaleur de fusion du plomb : 1440 cal.mol⁻¹

$$\Delta S = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

EXERCICE 8:

Un récipient déformable contenant 'n' moles d'un gaz parfait monoatomique ($\gamma = 5/3$) est fermé par un piston mobile soumis à la pression atmosphérique extérieure $P_1 = 1 \text{ atm}$. Le gaz occupe initialement un volume $V_1 = 3 \text{ litres}$ et sa température est $T_1 = 300\text{K}$. Le récipient est mis en contact avec un thermostat qui est à la température $T_2 = 600\text{K}$.

- Quel est le volume V_2 du gaz à l'équilibre ?
- Calculer la variation d'entropie du gaz ainsi que celle du thermostat.
- Calculer la variation d'entropie créée. La transformation est-elle spontanée ?
($R = 2 \text{ Cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

24 06 2014

Solution de la série N°6

Série 06
second principe de la thermodynamique

Etat 1 $\xrightarrow[\Delta S]{\text{transformation}}$ Etat 2

$\left\{ \begin{array}{l} P_1 \\ V_1 \\ T_1 \end{array} \right\} \xrightarrow[\Delta S]{\text{transformation}} \left\{ \begin{array}{l} P_2 \\ V_2 \\ T_2 \end{array} \right\}$

$\Delta S = \text{desordre.}$

$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$

1) transformation réversible

1) adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

2) isotherme réversible $\delta Q = n c_p dT$
 $\Rightarrow \Delta S = \int n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i}$

3) isochore $\delta Q = du = n c_v dT \Rightarrow$
 $\Delta S = \int n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_f}{T_i}$

4) isobare $du = 0 \Rightarrow$
 $\delta Q = \omega = -P dV \Rightarrow$
 $\Delta S = \int n R \frac{dV}{V} = n R \ln \frac{V_f}{V_i}$

27042014

Etat 1 $\xrightarrow[\Delta S_2]{\text{transformation}}$ Etat 2

ADIABATIQUE irréversible

$\left\{ \begin{array}{l} P_1 \\ V_1 \\ T_1 \end{array} \right\} \xrightarrow[\Delta S_2]{\text{transformation}} \left\{ \begin{array}{l} P_2 \\ V_2 \\ T_2 \end{array} \right\}$

Etat I

$\left\{ \begin{array}{l} \text{isotherme} \\ \text{isobare} \\ \text{isochore} \\ \text{adia.} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} P_I \\ V_I \\ T_I \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{isotherme} \\ \text{isobare} \\ \text{isochore} \\ \text{adia.} \end{array} \right\}$

$\Delta S_T = \Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{int.}}$

$\Delta S = 0 \Rightarrow$ transformation réversible
 $\Delta S_T > 0 \Rightarrow$ " irréversible.

$\Delta S_{\text{source}} = \frac{Q_{\text{cède de la source}}}{T_{\text{source.}}}$

$\Delta S_{\text{source}} = \frac{2730}{298} = 9,16 \text{ cal K}^{-1}$

$\Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln \frac{P_i}{P_f} = 1 \times 2 \ln \frac{100}{1} = 9,2 \text{ cal}$

③ $\Delta S_T = \Delta S_{\text{source}} + \Delta S_{\text{gaz}}$

$\Delta S_T = 9,16 + 9,2 = 0,009 \approx 0$

$\Delta S_T = 0 \Rightarrow$ transformation réversible

Exo 2

Sei détente isotherme

Exo $\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$

ET. $\Delta S = 3 \times 8.314 \ln \frac{4}{1}$

$\Delta S = 8.314 \text{ cal K}^{-1}$

détente adiabatique:

ETAT A

détente $\begin{cases} P_A = 4 \text{ atm} \\ V_A = 19 \text{ l} \\ T_A = 303 \text{ K} \end{cases}$

ETAT B

$\begin{cases} P_B = 1 \text{ atm} \\ T_B = ? \\ V_B = ? \end{cases}$

$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$

Δ $\frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma \Rightarrow \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{V_B}{V_A}$

n $V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{4}{1} \right)^{\frac{1}{1.4}} \times 19$

n $V_B = 51.14 \text{ l}$

n $P_B V_B = n R T_B$

n $\Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR}$

P_B $T_B = \frac{1 \times 51.14}{3 \times 8.314} = 207.88 \text{ K}$

T_B

Exo 3

état initial A:

$\begin{cases} P_A = 1 \text{ atm} \\ T_A = 300 \text{ K} \\ V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \end{cases}$

adiabatique irréversible

état final B:

$\begin{cases} P_B = 1 \text{ atm} \\ T_B = ? \\ V_B = ? \end{cases}$

1) calculer T_B et V_B

$\Delta U = W + Q$

transformation adiabatique, $Q = 0$

$\Delta U = W$

$n C_V \Delta T = -P_{ext} \Delta V$

$n C_V (T_B - T_A) = -P_B (V_B - V_A)$

$n C_V T_B - n C_V T_A = -P_B V_B + P_B V_A$

$n C_V T_B - n C_V T_A = -P_B \frac{n R T_B}{P_B} + P_B V_A$

$n C_V T_B + n R T_B = P_B V_A + n C_V T_A$

$T_B (n C_V + n R) = P_B V_A + n C_V T_A$

$\Rightarrow T_B = \frac{P_B V_A + n C_V T_A}{n C_V + n R}$

$T_B = \frac{1 \times 19 + 3 \times 18.91 \times 300}{3 \times 8.314 + 3 \times 18.91}$

$T_B = 208.33 \text{ K}$

27 04 2014

$$\frac{c}{v_B} = 17,08 \text{ s}$$

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_B (V_B - V_A)$$

$$= -1 (17.08 - 2.46)$$

$$= -14.62 \text{ l.atm.}$$

$$1 \text{ atm} \rightarrow 10^5 \text{ J/cm}^2$$

$\omega_2 = 1462 \text{ J}$

Lachalen $Q = 0$

$\left\{ \begin{array}{l} P_A = 1 \text{ atm} \\ T_A = 300^\circ \text{K} \\ V_A = 2,46 \text{ l.} \end{array} \right.$
 $\xrightarrow[\text{irreversible}]{\Delta S}$

$$\left. \begin{aligned} P_B &= 1 \text{ atm} \\ T_B &= 208,31 \text{ K} \\ V_B &= 17,08 \text{ l} \end{aligned} \right\}$$

• et al. intermediaries

$P_1 = 10 \text{ atm}$
 $V_1 = 17,108 \text{ l}$
 $T_1 = ? \quad T_2 = \frac{P_1 V_1}{nR} = 2082,90 \text{ K}$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_A = - \int_{T_H}^{T_L} n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_L}{T_H}$$

$$\tau_B = 52,765 \text{ k}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_f}^{T_B} nC_V \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_f}$$

isochore

$T_f = 43,54 \text{ J K}^{-1}$

$$\Delta S_T = 9,2 \text{ J K}^{-1} > 0$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0$$

Exon

Seitransformation

$$\Delta S = 0.8 \text{ k}^{-1}$$

the transformation is as follows:

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_c}{T_B}$$

3rd trans isochar.

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_D}{T_C}$$

$$\Delta S =$$

4 he transfer cost here.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_0}{V_P}$$

$\Delta S =$

Le DS du cycle est égal à 0.

$$\Delta S_{\text{cyc}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

Exercice 070

Diagram illustrating the process of heating lead (Pb) from 311 K to 673 K, involving phase changes and temperature changes.

Initial state: Pb(s) at 311 K. Final state: Pb(l) at 673 K.

Process steps:

- Heating Pb(s) from 311 K to 600 K: Q_1 , ΔS_1
- Melting Pb(s) at 600 K: Q_2 , ΔS_2
- Heating Pb(l) from 600 K to 673 K: Q_3 , ΔS_3

Equations for heat and entropy change:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = n c_p \Delta T_1 = n c_p (T_2 - T_1)$$

$$Q_2 = n \Delta H_f$$

$$Q_3 = n c_p \Delta T = n c_p (T_3 - T_2)$$

$$Q = n c_p (T_2 - T_1) + n \Delta H_f + n c_p (T_3 - T_2)$$

Calculation of total heat Q :

$$Q = \frac{2590}{207,9} \left[6,52(600 - 311) + 1440 + 7,15(673 - 600) \right]$$

Calculation of total heat Q :

$$Q = 48,23 \times 10^3 \text{ cal}$$

la variation d'entropie

Equation for total entropy change:

$$\Delta S_T = \Delta S_{Pb} + \Delta S_{source}$$

Equation for entropy change of Pb:

$$\Delta S_{Pb} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Equation for entropy change of Pb (using specific heat and latent heat):

$$\Delta S_{Pb} = \left[n c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{\Delta H_f}{T_f} + n c_p \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) \right]$$

Calculation of ΔS_{Pb} :

$$\Delta S_{Pb} = 1847 \left[6,52 \ln \left(\frac{600}{311} \right) + \frac{1440}{600} + 7,15 \ln \left(\frac{673}{600} \right) \right]$$

Result of ΔS_{Pb} :

$$\Delta S_{Pb} = 94,09 \text{ cal} \cdot K^{-1}$$

Equation for heat received by the source:

$$Q_{reçue\ par\ la\ source} = -Q \text{ par le système}$$

Result of $Q_{reçue\ par\ la\ source}$:

$$Q_{reçue\ par\ la\ source} = -48,23 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

Equation for entropy change of the source:

$$\Delta S_{source} = \frac{Q_{reçue\ par\ la\ source}}{T_{source}}$$

Calculation of ΔS_{source} :

$$\Delta S_{source} = \frac{-48,23 \times 10^3}{673} = -71,97 \text{ cal} \cdot K^{-1}$$

Final calculation of total entropy change ΔS_T :

$$\Delta S_T = 94,09 - 71,97 = 22,12 \text{ cal} \cdot K^{-1} > 0$$

