
Corrigé de la série n° 1 : Généralités sur la thermodynamique

Exercice n° 1

Rappels :

Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous la forme de transfert d'énergie thermique ou chaleur (Q), de travail (W), ou de matière. On distingue notamment trois cas suivant :

- Système ouvert : tous les types d'échange sont possibles.
- Système fermé : système n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie et de la chaleur, mais pas de matière.
- système isolé : il n'y a pas d'échange entre le système et le milieu extérieur. Notamment, on a $W = Q = 0$.

A-

- La terre, le corps humain, la bougie allumée et le moteur à explosion complet en fonctionnement sont ouverts.
- Le moteur électrique en fonctionnement est fermé.
- La bouteille thermos fermée contenant du café est isolé.

B-

- Lait-Sucre est homogène.
- Huile-Eau est hétérogène.
- Un mélange de gaz est homogène.

C-

Rappels :

- Les variables extensives sont des variables proportionnelles à la quantité de matière. Elles sont additives et sont définies pour l'ensemble du système.
- Les variables intensives sont des variables indépendantes de la quantité de matière. Elles sont non additives et sont définies en chaque point du système.
- La pression, la température, la masse molaire, la fraction molaire et la concentration molaire sont des variables intensives.
- Le nombre de moles et le volume et l'énergie cinétique sont des variables extensives.

Exercice n° 2

Rappel :

Les fonctions d'état sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. La variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi. Mathématiquement elle ont la propriété d'être des différentielles totales exactes.

1-

En choisissant T et P comme variables d'état, la grandeur V jouera le rôle d'une fonction d'état.

2-a

$$\begin{aligned}(P+a)V - bT = 0 &\Rightarrow V = \frac{bT}{P+a} \\ \Rightarrow dV &= \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{=\frac{b}{P+a}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{=-\frac{bT}{(P+a)^2}} dP \\ \Rightarrow dV &= \frac{b}{P+a} dT - \frac{bT}{(P+a)^2} dP\end{aligned}$$

2-b

La différentielle de V est totale exacte ssi

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

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{b}{P+a} \right)_T = -\frac{b}{(P+a)^2} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-bT}{(P+a)^2} \right)_P = -\frac{b}{(P+a)^2} \end{cases}$$

\Rightarrow La différentielle de V est totale exacte.

Exercice n° 3

Rappel :

- L'équation d'état d'un gaz parfait $PV = nRT$ avec R : constante des gaz parfaits $= 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. P : pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa). V : volume du système en mètre cube (m^3). T : température du système en Kelvin ($^{\circ}\text{K}$). n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol).
- Une mole de gaz, dans les conditions normales de pression et de température ($T = 0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}^{\circ}$ et $P = 1\text{atm}$) occupe un volume de $V = 22.4\text{l}$.
- $T = 0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$, $P = 1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} = 760\text{mmHG}$.

I- Valeur de la constante R ?

- Constante R en $\text{l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Constante R en $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ avec ($1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} = 1.013 \text{ bar}$)

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273} = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Constante R en $\text{l.mmHG.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ avec $P = 1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa} = 760\text{mmHG}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{760 \times 22.4}{273} = 62.36 \text{ l.mmHG.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Constante R en $\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ avec $1\text{cal} = 4.18\text{J}$

$$R = \frac{8.31}{4.18} = 1.99 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

II- Déterminons la température de 7g de N_2 occupant un volume de 10l sous une pression de 0.2 atm

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} = \frac{PV}{\frac{m}{M}R} = \frac{0.2 \times 10}{\frac{7}{28} \times 0.082} = 97.56^{\circ}\text{K}$$

Exercice n° 4

Rappel :

- La pression partielle d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfait est la pression qu'il aurait s'il occupait à lui seul le volume total du mélange.
- La fraction molaire x_i du constituant (i) dans le mélange est $x_i = \frac{n_i}{n_t}$ avec $n_t = \sum_i n_i$
- Loi de Dalton : La pression partielle du constituant (i) est égale à la pression totale du mélange multipliée par la fraction molaire x_i du constituant $P_i = x_i P_{tot}$

1- Calcul des fractions molaires

Soit m_i = masse du gaz, M_i masse molaire, n_i = le nombre de moles et x_i = fraction molaire. $n_i = \frac{m_i}{M_i}$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ tel que :}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{0.150}{2} = 0.075 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{0.7}{28} = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0.34}{17} = 0.02 \text{ mol} \quad n_t = \sum_i n_i = 0.075 + 0.025 + 0.02 = 0.12 \text{ mol}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{0.075}{0.075 + 0.025 + 0.02} = 0.625 \text{ mol}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{0.025}{0.075 + 0.025 + 0.02} = 0.208 \text{ mol}$$

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{0.02}{0.075 + 0.025 + 0.02} = 0.167 \text{ mol}$$

2- Calcul de la pression partielle de chaque gaz

$$P_i = x_i P_{tot}, \text{ tel que } P_{Tot} = 1.0 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{tot} = 0.625 \times 1.0 = 0.525 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_{tot} = 0.208 \times 1.0 = 0.208 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} P_{tot} = 0.167 \times 1.0 = 0.167 \text{ atm}$$

3- Calcul du volume totale du mélange gazeux

En supposant que le mélange est un gaz parfait

$$P_{tot}V_{tot} = n_{tot}RT, \text{ tel que } n_{tot} = \sum n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} \quad (0.1)$$

$$V_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{P_{tot}} = \frac{(0.075 + 0.025 + 0.02) \times 0.082 \times (27 + 273)}{1} = 2.952 \text{ l} \quad (0.2)$$

Exercice n° 5

1- Calcul de la fraction molaire de SO_2

$$x_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_{tot}} = \frac{n_{SO_2}}{n_{SO_2} + n_{O_2}}$$

$$PV = nRT \Rightarrow \begin{cases} n_{SO_2} = \frac{P_{SO_2}V_{SO_2}}{RT} = \frac{0.750 \times 2.125}{0.082 \times (80 + 273)} = 0.055059 \text{ mol} \\ n_{O_2} = \frac{P_{O_2}V_{O_2}}{RT} = \frac{0.50 \times 1.5}{0.082 \times (80 + 273)} = 0.025910 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{tot} = 0.055059 + 0.025910 = 0.080969 \text{ mol}$$

$$x_{SO_2} = \frac{0.055059}{0.080969} = 0.68000$$

$$x_{O_2} = \frac{0.025910}{0.080969} = 0.32000$$

Calcul de la pression totale

$$P_{tot}V = n_{tot}RT \rightarrow P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} = \frac{0.080969 \times 0.082 \times (80 + 273)}{(2.125 + 1.5)} = 0.64655 \text{ atm}$$

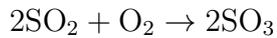
Calcul des Pressions partielles P_i

$$P_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} P_{\text{tot}} \Rightarrow P_{\text{SO}_2} = 0.68000 \times 0.64655 = 0.43965 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P_{\text{tot}} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = 0.32000 \times 0.64655 = 0.20690 \text{ atm}$$

2- Les fractions molaires de SO_2 , O_2 et SO_3 dans le élange final et sa pression totale

La réaction de combustion s'écrit :



Une mole de O_2 brûle 2 moles de $\text{SO}_2 \rightarrow 0.025910$ mol de O_2 brûle $0.025910 \times 2 = 0.051820$ mol de SO_2

Ce qui fait que :

le nombre de mole de SO_3 formé = 0.051820 mol

le nombre de mole de O_2 restants = $0.055059 - 0.051820 = 0.0032390$ mol

On en déduit alors

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.0032390}{0.055059} = 0.058828$$

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{0.051820}{0.055059} = 0.94117$$

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT \rightarrow P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{(0.0032390 + 0.051820) \times 0.082 \times (80 + 273)}{2.125 + 1.5} = 0.44 \text{ atm}$$