

Série de TD n°1 de Chimie 2
Notions de base en thermodynamique

Exercice N° 1 :

I/ Soit les fonctions à plusieurs variables suivantes : $F_1 = (x, y) = x^2 + y^2$, $F_2(x,y) = \frac{x^2}{y}$

- 1) Calculer les différentielles de ces fonctions.
- 2) Parmi ces différentielles, les quelles sont des différentielles totales exactes (D.T.E.)?

III/ La chaleur échangée par une mole de gaz parfait avec le milieu extérieur est donnée, en fonction des variables indépendantes p et T, $Q=f(T, P)$, par l'équation suivante :

$$\delta Q = -\left(\frac{RT}{P}\right)dp + C_p(T) dT$$

Où : $C_p(T)$ représente la capacité calorifique molaire du gaz, qui ne dépend que de la température T.

- Montrer que δQ n'est pas une différentielle totale exacte ?

Exercice N° 2 :

1/ Pour un liquide (eau à 20°C) : Une masse de 100 g occupe un volume de 100 mL. Calculez la masse volumique ρ (en kg/m³) et le volume spécifique.

2/ Pour un gaz parfait (air modélisé comme 80% N₂ et 20% O₂ à 25°C et 1 bar = 10⁵ Pa) : Calculez le volume molaire V_m , la masse molaire moyenne M (en kg/mol), puis la masse volumique ρ en kg/m³ et le volume spécifique (en m³/kg).

Données : $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $M_{N_2} = 28\text{g/mol}$, $M_{O_2} = 32\text{g/mol}$.

Exercice N°3 :

Soit un gaz parfait diatomique dans un état initial A (P_A, V_A, T_A). On fait subir à ce gaz les transformations successives réversibles suivantes :

- Un chauffage isochore jusqu'à l'état B,
- Une détente adiabatique jusqu'à l'état C,
- Un refroidissement isobare qui le ramène à son état initial A.

1/ Compléter le tableau ci-dessous.

Etat	Etat A	Etat B	Etat C
P(atm)	1	3,5	
V(l)	2		
T(K)	300		

2/ Représenter le cycle de transformation sur le diagramme de Clapeyron (P, V).

Données : $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\gamma = 1,4$.

Exercice N°4 :

Une masse $m = 2 \text{ g}$ d'Hélium (gaz supposé parfait) subit une transformation de l'état (1): CNTP à l'état (2): P_2 , V_2 et T_2 .

1) Calculer le travail correspondant si cette transformation est :

- Isochore avec $P_2 = 2 \text{ atm}$.
- Isotherme réversible avec $P_2 = 2 \text{ atm}$.
- Isobare réversible avec $V_2 = 33,6 \text{ L}$.
- Irréversible sous une pression externe $P_{\text{ext}} = 1,2 \text{ atm}$ avec $V_2 = 24,8 \text{ L}$.

2) Calculer la quantité de chaleur pour la transformation isobare réversible (Q_p) et isochore réversible (Q_v) ?

Données : $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\gamma = 1,4$.

Exercice supplémentaire :

On introduit 3 moles de O_2 (gaz diatomique supposé parfait) dans un cylindre fermé par un piston mobile. L'état A est défini par $p_A = 1 \text{ atm}$; $T_A = 298 \text{ K}$.

- Le système est comprimé réversiblement et de façon isotherme en recevant un travail de 3500 cal (état B).
- Le système est réchauffé à pression constante jusqu'à la température $T_C = 450 \text{ K}$ (état C).
- On calorifuge le système et on lâche réversiblement le piston contre la pression atmosphérique (état D).
- Enfin à pression constante, on laisse le système revenir à la température ambiante ($T_A = 298 \text{ K}$).

1/ Calculer les paramètres V, p et T pour chaque état.

2/ Tracer, dans un diagramme de Clapeyron (p,V), ces 4 transformations.

Données: $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$; $\gamma = 1,4$.

Correction de la série de TD N° 1

Solution de l'exercice 1 :

I/ Soit les fonctions à plusieurs variables suivantes : $F_1(x, y) = x^2 + y^2$, $F_2(x, y) = \frac{x^2}{y}$

1) Calcule des différentielles ?

➤ $F_1(x, y) = x^2 + y^2$

La différentielle de F_1 est : $dF_1 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)_x dy$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x}(x^2 + y^2)_y = 2x$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}(x^2 + y^2)_x = 2y$$

Donc : $dF_1 = 2x dx + 2y dy$

➤ $F_2(x, y) = \frac{x^2}{y}$

La différentielle de F_2 est : $dF_2 = \left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F_2}{\partial y}\right)_x dy$

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x^2}{y}\right)_y = \frac{2x}{y}$$

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{x^2}{y}\right)_x = -\frac{x^2}{y^2}$$

Donc : $dF_2 = \frac{2x}{y} dx - \frac{x^2}{y^2} dy$

2) Parmi ces différentielles, lesquelles sont des différentielles totales exactes (D.T.E.)?

La condition pour qu'une différentielle soit totalement exacte DTE est que **les dérivées**

croisées sont égales: $\frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \right]_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \right]_y$

➤ Pour la fonction $F_1(x, y) = x^2 + y^2$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial}{\partial y} (2x)_x = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial}{\partial x} (2y)_y = 0$$

$\frac{\partial}{\partial y} (2x)_x = \frac{\partial}{\partial x} (2y)_y = 0$ Donc dF_1 est une différentielle totale exacte (D.T.E).

➤ Pour la fonction $F_2(x, y) = \frac{x^2}{y}$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial F_2}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2x}{y} \right)_x = -\frac{2x}{y^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial F_2}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x^2}{y^2} \right)_y = -\frac{2x}{y^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2x}{y} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x^2}{y^2} \right)_y = -\frac{2x}{y^2}$$

Donc dF_2 est une différentielle totale exacte D.T.E.

III/ La fonction Q est une fonction de température et de pression donc sa différentielle est

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP$$

Pour que dQ soit une **D.T.E** $\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T \right]_P$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_P(\mathbf{T}) \rightarrow \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial P} (C_P(\mathbf{T}))_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{P} \right)_P = -\frac{R}{P}$$

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

Donc dQ n'est pas une différentielle totale exacte ce qui implique que Q n'est pas une fonction d'état.

Solution de l'exercice 2 :

1. Liquide (eau)

- Masse volumique

$$\rho = m/V = 0,100 \text{ kg} / 10^{-4} \text{ m}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3.$$

- Volume spécifique

$$v = 1/\rho = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}.$$

2. Gaz (air)

- Volume molaire :

$$V_m = \frac{RT}{P} = (8,314 \times 298) / 10^5 = 0,0248 \text{ m}^3/\text{mol} = 24,8 \text{ L/mol}$$

- Masse molaire moyenne :

$$M = 0,8 \times 0,028 + 0,2 \times 0,032 = 0,0288 \text{ kg/mol}.$$

- Masse volumique :

$$\rho = \frac{MP}{RT} = 0,0288 \times \frac{10^5}{8,314 \times 298} = 1,16 \text{ kg/m}^3. \text{ (ou bien } \rho = \frac{M}{V_m} \text{)}$$

- Volume spécifique

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V_m}{M} = \frac{0,0248}{0,0288} = 0,862 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

3. Comparaison

Le liquide est environ 860 fois plus dense que le gaz, d'où un volume spécifique beaucoup plus faible.

Solution de l'exercice 3 :

On complète le tableau en déterminant les paramètres de chaque état

On calcule d'abord le nombre de mole

$$\text{Etat A : } P_A V_A = n R T_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{1 \times 2}{0,082 \times 300} = 0,0813 \text{ mol}$$

Etat B : A \rightarrow B transformation isochore : $V_A = V_B = 2 \text{ L}$.

$$T_B = ? \quad P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{3,5 \times 2}{0,0813 \times 0,082} = 1051 \text{ K}$$

Etat C : C \rightarrow A transformation isobare : $P_C = P_A = 1 \text{ atm}$

$V_C = ? \quad T_C = ?$

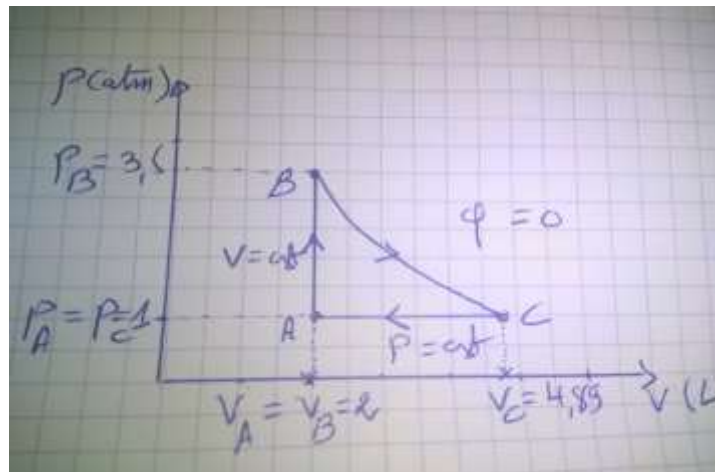
B \rightarrow C transformation adiabatique :

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma, \quad V_C = V_B (P_B / P_C)^{1/\gamma} = 2 \times (3,5 / 1)^{1/1,4} = 4,89 \text{ L}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = \frac{1 \times 4,89}{0,0813 \times 0,082} = 733,5 \text{ K}$$

Etat	Etat A	Etat B	Etat C
P(atm)	1	3,5	1
V(l)	2	2	4,89
T(K)	300	1051	733,5

2/ Représentation du cycle de transformation sur le diagramme de Clapeyron (P, V).



Solution de l'exercice 4 :

Pour une transformation allant d'un état (1) vers un état (2) la relation du travail est :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{Ext} dV$$

1) Détermination du travail pour différentes transformations :

- Pour une transformation isochore :

Transformation isochore $\Rightarrow V_1 = V_2 = \text{cst}$, alors $dV=0$, donc $W=0 \text{ J}$.

- Pour une transformation isotherme réversible avec $P_2 = 2 \text{ atm}$:

Transformation **réversible** : A chaque instant : $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$ (pression du gaz).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{D'après la loi des gaz parfait on a } P = \frac{nRT}{V}, \text{ donc } W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

Pour une transformation isotherme $T_1 = T_2 = \text{Cst}$, $W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$ Après

intégration on trouve, $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$, et comme $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$ (Loi de Boyle-Mariotte),

$$\text{donc, } W = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 0,5 \times 8,314 \times 273 \ln \frac{2}{1} = \mathbf{783 \text{ J}}$$

- Pour une transformation isobare réversible avec $V_2 = 33,6 \text{ L}$:

Transformation isobare $P_1 = P_2 = P = \text{Cst}$, la relation du travail est : $W = P \cdot (V_1 - V_2)$

$$\text{Calcul du volume } V_1 : \text{d'après la loi des gaz parfait } V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{0,5 \times 8,314 \times 273}{1} = \mathbf{11,2 \text{ L}}$$

$$W = 1,013 \times 10^5 (11,2 - 33,6) \times 10^{-3} = \mathbf{-2269,1 \text{ J}}$$

- Pour une transformation irréversible sous une pression externe $P_{\text{ext}} = 1,2 \text{ atm}$ avec $V_2 = 24,8 \text{ L}$:

Une transformation irréversible elle se déroule d'une manière rapide (brutale) a une pression imposée qu'on l'appelle P_{ext} , $P_{\text{ext}} = P_f = \text{Cst}$, donc $W = P_f (V_1 - V_2)$

$$W = 1,2 \times 1,013 \times 10^5 (11,2 - 24,8) \times 10^{-3} = \mathbf{-1653,2 \text{ J}}$$

- 2) -La quantité de chaleur pour la transformation isobare réversible (Q_p) avec $V_2 = 33,6 \text{ L}$.

$$\text{Etat (1) : CNTP : } P_1 = 1 \text{ atm, } T_1 = 273 \text{ K, } n = \frac{m}{M} = \frac{2}{4} = 0,5 \text{ mol}$$

Etat (2) : $V_2 = 33,6 \text{ L}$, $P_2 = P_1 = 1 \text{ atm}$ (transformation adiabatique de l'état (1) à l'état(2)).

$$T_2 = ? \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 33,6}{0,5 \times 8,314} = \mathbf{819,51 \text{ K}}$$

$$Q_{\text{état(1)vers état(2)}} = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1); \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}; \quad C_p - C_v = R$$

$$= 0,5 \cdot \frac{1,4 \cdot 8,314}{1,4 - 1} \cdot (819,51 - 273) = \mathbf{7951,5 \text{ J}}$$

- La quantité de chaleur pour la transformation isochore réversible (Q_v) avec $V_1 = V_2 = 11,2 \text{ L}$.

$$Q_{V1-2} = n \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1} = 273 \cdot \frac{2}{1} = 546 \text{ K}$$

$$= 0,5 \cdot \frac{8,314}{1,4 - 1} \cdot (465 - 273) = 2,84 \cdot 10^3 \text{ J}$$