

Correction TD Thermodynamique Chimique - Série 1

Exercice 1 :

1. On suppose que le mélange est un gaz parfait :

$$P_t = n_t RT / V$$

avec:

- P_t la pression total en pascal

- V le volume en m^3

- T la température en $^{\circ}K$

- R la constante des gaz parfait en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

$$n_t = n(N_2) + n(CH_4)$$

Dans une masse de 80g du mélange, nous avons 31,14% en poids d'azote ce qui correspond à 24,912 g de N_2 et (80- 24,912)g de CH_4 .

Avec $n(N_2) = 0,88 mol$ et $n(CH_4) = 3,44 mol \Rightarrow P_t = 151,049 atm$.

2. $P_i = x_i P_t$, avec $x_i = n_i / n_t$

$P(N_2) = 31 atm$; $P(CH_4) = 120,06 atm$.

Exercice 2:

La pression exercée à $0^{\circ}C$ par une mole de CH_4 dans un ballon de 0,2 L :

1- En supposant le CH_4 un gaz parfait :

$$\text{On a } PV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$$

Avec, $n = 1 mol$, $V = 0,2 L$, $T = 273 K$ et $R = 0,082 L.atm/mol.K$

$$AN : P = 1. 0,082. 273 / 0,2 = 111,93 atm$$

2- En supposant que le CH_4 se comporte comme un gaz de Wan Der Waals dont les coefficients ont pour valeur : $a = 2,17 atm L^2/mol^2$, $b = 4,18 . 10^{-2} L/mol$.

On a :

$$(P + na/V^2) (V-nb) = nRT \Rightarrow P = (nRT / V-nb) - (na/V^2)$$

$$AN : P = (1. 0,082. 273 / 0,2 - 1. 4,18 . 10^{-2}) - (1. 2,17 / 0,2^2) = 87,25 atm$$

On remarque que $P_{\text{CH}_4 \text{ gaz parfait}} > P_{\text{CH}_4 \text{ gaz réel}}$, ce qu'est normal car les interactions entre les molécules du gaz parfait sont négligeables, alors que dans le cas d'un gaz réel, les interactions entre les molécules diminuent l'intensité des chocs de ces molécules sur la paroi qui entraîne la diminution de la pression.

Exercice 3 :

Etat 1

$V_1 = 2$ litres
 $T_1 = 298\text{K}$
 $P_1 = 5\text{atm.}$

Etat 2

$V_2 = 10$ litres
 $T_2 = T_1 = 298\text{K}$
 $P_2 = ? \text{ atm.}$

à $T = \text{constante}$, nous avons : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1 \Rightarrow P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 1 \text{ atm.} \Rightarrow P_2 = 1 \text{ atm.}$

a) Travail mis en jeu pour la détente réversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - \int_1^2 P_{\text{gaz}} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = (-5 \cdot 1,013 \cdot 10^5) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 10/2 = -1630,4\text{J}$$

P en Pascal et V en $\text{m}^3 \Rightarrow P \cdot V$ en Joules

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = -1630,4\text{J}$$

b) Travail mis en jeu pour la détente irréversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = \text{Constante}$ (transformation rapide)

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare.

Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV = - \int_1^2 P_{\text{gaz}} dV = - \int_1^2 P_{\text{final}} dV = - P_{\text{final}} \int_1^2 dV = - P_2 (V_2 - V_1)$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2 = \text{Cte}$$

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = - 1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot (10 - 2) \cdot 10^{-3} = - 810,4 \text{ J}$$

Remarque : On récupère moins de travail quand le gaz se détend d'une manière irréversible.

c) Travail mis en jeu pour la compression réversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$ à chaque instant (transformation très lente)

$$W_{\text{rev}}(2 \rightarrow 1) = - \int_2^1 P_{\text{ext}} dV = - \int_2^1 P_{\text{gaz}} dV = - \int_2^1 \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}}(2 \rightarrow 1) = 1630,4 \text{ J}$$

d) Travail mis en jeu pour la compression irréversible isotherme :

$P_{\text{ext}} = P_{\text{final}}$ transformation rapide = Cte

On prend le cas d'une transformation isochore suivie d'une isobare.

Dans ce cas le travail est celui de la transformation isobare.

$$W_{\text{irrev}}(2 \rightarrow 1) = - \int_2^1 P_{\text{ext}} dV = - \int_2^1 P_{\text{gaz}} dV = - \int_2^1 P_{\text{final}} dV = - P_{\text{final}} \int_2^1 dV = - P_1 (V_1 - V_2)$$

$$W_{\text{irrev}}(2 \rightarrow 1) = 4052 \text{ J}$$

La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

Exercice 4 :

1. La variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur dégagée à volume constant.

La transformation étant isochore (volume constant), nous avons :

$$C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = C_p - R$$

$$C_v = (33,8 - 8,31) = 24,69 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_v = 1975,2 \text{ J}$$

2. La variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur dégagée à pression constante.

La transformation étant isobare (pression constante) nous avons :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$Q_p = 2640 \text{ J}$$