

Solution de la série
N°1 de thermodynamique
(2023/2024)

EX01

- * système fermé: (3), (5) et (6)
- * système ouvert: (1), (2) et (4)
- * système isolé: (7)

EX02

- * 1^{er} cas: le gaz B + le reste de l'univers
- * 2^{em} cas: l'univers à l'exception de B
- * 3^{em} cas: le gaz B.

EX03

- 1^{er} système = hétérogène
- 2^{em} " " = homogène
- 3^{em} " " = " "
- 4^{em} " " = " "

EX04

- * Variables extensives (proportionnelles à la quantité de matière) = n (nb de moles), m (la masse), U (énergie interne), V (volume), W (travail), Q (chaleur)
- * Variables intensives (ne dépendent pas de la quantité de matière) = p (pression dans un gaz), T (température), x_i (fraction molaire), X_i (fraction massique), ρ (masse volumique), μ (volume massique), c (chaleur spécifique).

EX05

- * Longueur: mètre (m), micron (μ), angström (Å), millimètre (mm), nanomètre (nm)
1 μ = 10⁻⁶ m, 1 Å = 10⁻¹⁰ m, 1 nm = 10⁻⁹ m, 1 km = 10³ m.
- * Énergie: électronvolt (eV), joule (J), calorie (cal), kilocalorie (kcal)
1 eV = 1,6 · 10⁻¹⁹ J, 1 cal = 4,184 J, 1 kcal = 4184 J

* masse: kilogramme (kg), gramme (g)

tonne (tonne)

1g = 10⁻³kg, 1tonne = 10³kg.

* temps: seconde (s), minute (min),

1 min = 60s.

* pression: atmosphère (atm), pascal (Pa), bar (bar), torr

(torr)

1 atm = 1,013 · 10⁵ Pa.

1 bar = 10⁵ Pa

1 torr ≈ 133,3 Pa

* Volume: mètre cube (m³), litre (l)

1 l = 10⁻³ m³.

* Température: Kelvin (K), degré

Celsius (°C)

1°C ≙ T(°C) = T(K) - 273,15

°C en tant qu'unité :

1°C = 1K.

EX06

$$1 - \delta Q = -\frac{RT}{P} dp + C_p(T) dT = A(T, P) dp + C_p(T) dT$$

si δQ est DTE alors:

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial C_p(T)}{\partial P} \quad \text{or:}$$

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{R}{P} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_p}{\partial P} = 0$$

d'où δQ n'est pas DTE

$$2 - ds = f(T) \delta Q = -\frac{RT}{P} f(T) dp + C_p(T) dT$$

$$ds \text{ est une DTE} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{P} f(T) \right) = \frac{\partial}{\partial P} (C_p(T)) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{df}{dT} + \frac{dT}{T} = 0 \Rightarrow \boxed{f(T) = \frac{g}{T}}$$

Ex 07

C.N de température et de pression :

$$\begin{cases} T_0 = 273,15 \text{ K } (0^\circ\text{C}) \\ P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa.} \end{cases}$$

le volume molaire d'un g.p dans la C.N est :

$$V_{0m} = 22,414 \text{ l/mol}$$

alors en appliquant l'équation d'état du g.p on tire :

$$R = \frac{P_0 V_{0m}}{T_0 \times 1} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 22,414 \times 10^{-3}}{273,15 \times 1} = \boxed{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

R exprimée en l.atm.K⁻¹.mol⁻¹ :

$$R = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15 \times 1} = \boxed{0,082 \text{ l.atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

R en cal.K⁻¹.mol⁻¹ :

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \Rightarrow R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \boxed{2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

donc l'équivalent énergétique de l.atm sera :

$$\begin{aligned} 1 \text{ l.atm} &= \frac{8,314}{0,082} = \boxed{101,325 \text{ J}} \\ &= \frac{1,987}{0,082} = \boxed{24,22 \text{ cal}} \end{aligned}$$

Ex 08

L'application de l'équation d'état du g.p donne :

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad \text{car } n = \text{cte}$$

$$\text{donc : } V_f = \frac{P_i}{P_f} \cdot \frac{T_f}{T_i} \cdot V_i = \frac{752}{760} \cdot \frac{273,15}{295,15} \cdot 8,2 = \boxed{7,5 \text{ l}}$$

N.B : 1 atm = 760 mm Hg.

Ex 09 :

Entre l'hiver et l'été la transf est isochore :

$$\Rightarrow \frac{P_h}{T_h} = \frac{P_e}{T_e} \Rightarrow P_e = \frac{T_e}{T_h} \cdot P_h = \boxed{2,3 \text{ atm}}$$

2. variation relative :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P_e - P_h}{P_h} = \frac{0,3}{2} = 15\%$$

Variation importante nécessitant l'ajustement de p en été.

Ex 10

- nb de moles de A :

$$n_A = \frac{m_A}{M_{O_2}} = \frac{3 \cdot 10^3}{32} = \boxed{93,75 \text{ mol}}$$

- nb de moles de B :

$$n_B = 0,2 \text{ kmol} = \boxed{200 \text{ mol}}$$

En appliquant l'éq d'état du g.p on obtient :

$$V_A = \frac{n_A R T_A}{P_A} = \frac{93,75 \cdot 0,082 \cdot 290,15}{1} = \boxed{2200,75 \text{ l}}$$

de même on trouve :

$$V_B = \frac{n_B R T_B}{P_B} = \frac{200 \times 0,082 \times 320,15}{1} = \boxed{5283,1 \text{ l}}$$

donc :

$$V_E = V_A + V_B = \boxed{7483,85 \text{ l}}$$

$$\text{et } n_E = 93,75 + 200 = \boxed{293,75 \text{ mol}}$$

En appliquant de nouveau l'éq d'état du g.p pour le mélange A+B dans l'état final on aura :

$$P_f V_f = n_f R T_f \Rightarrow P_f = \frac{n_f R T_f}{V_f}$$

$$\text{avec : } n_f = n_A + n_B = n_f = \boxed{293,75 \text{ mol}}$$

$$V_f = V_A + V_B = V_E = \boxed{7483,85 \text{ l}}$$

ce qui donne :

$$P_f = \frac{293,75 \cdot 0,082 \cdot 300,15}{7483,85} = \boxed{9,96 \text{ atm}}$$

EX 11

1 - Calcul des nb de moles n_{CO_2} et n_{O_2} :

l'eq d'état d'un g.p. donne (E.1):

$$n_{CO_2} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{4 \times 3}{0,082 \cdot 273,15} = \boxed{0,536 \text{ mol}}$$

$$n_{O_2} = \frac{P_2 V_2}{RT_2} = \frac{6 \times 1}{0,082 \cdot 273,15} = \boxed{0,268 \text{ mol}}$$

Par définition la pression partielle d'un constituant dans un mélange gazeux est la pression exercée par celui-ci quand il occupe le même volume que celui du mélange. donc:

$$P_1' V_T = n_{CO_2} RT_1$$

$$\Rightarrow P_1' = \frac{n_{CO_2} RT_1}{V_T} = \frac{0,536 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{4}$$

$$= \boxed{3 \text{ atm}}$$

de même:

$$P_2' V_T = n_{O_2} RT_2 \quad (T_2 = T_1 = 273,15 \text{ K})$$

$T_2 = T_1$ (température d'équilibre)

$$\text{donc: } P_2' = \frac{n_{O_2} RT_2}{V_T} = \frac{0,268 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{4}$$

$$= \boxed{1,5 \text{ atm}}$$

2 - Calcul de la pression totale

P_T :

l'eq d'état appliquée au mélange donne:

$$P_T V_T = n_T RT_1$$

$$\text{avec } n_T = n_{CO_2} + n_{O_2} = 0,804 \text{ mol}$$

$$V_T = 4 \text{ l}$$

$$T_1 = 273,15 \text{ K}$$

$$\Rightarrow P_T = \frac{n_T RT_1}{V_T} = \frac{0,804 \cdot 0,082 \cdot 273,15}{4}$$

$$\Rightarrow P_T = \boxed{4,5 \text{ atm}}$$

2^{ème} méthode:

$$P_T = P_1 + P_2 = 3 + 1,5$$

$$= \boxed{4,5 \text{ atm}}$$

3^{ème} méthode:

on calcule la fraction molaire de CO_2 ou O_2 :

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} = \frac{0,536}{0,804} = \frac{2}{3}$$

$$\text{ou } x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} = \frac{0,268}{0,804} = \frac{1}{3}$$

nous avons:

$$P_i = x_i P_T$$

$$\text{donc: } P_T = \frac{P_i}{x_i} \Rightarrow P_T = \frac{P_1'}{x_{CO_2}} = \frac{P_2'}{x_{O_2}}$$

d'où de nouvelles on trouve:

$$\boxed{P_T = 4,5 \text{ atm}}$$

$$\rho_0 = \frac{m_T}{V_T} = \frac{M_{CO_2} \cdot n_{CO_2} + M_{O_2} \cdot n_{O_2}}{V_T}$$

$$= \frac{32,16}{4} = \boxed{8,04 \text{ g/l}}$$

3 - P_T à $15^\circ C$:

transf à $v = \text{cte}$ (isochore)

alors:

$$\frac{P_T'}{T'} = \frac{P_T}{T} \Rightarrow P_T' = \frac{T'}{T} P_T$$

$$\Rightarrow P_T' = \frac{288,15}{273,15} \cdot 4,5 = \boxed{4,7 \text{ atm}}$$

$\rho_0' = \rho_0$ car le volume n'a pas changé

fin