

Série : 1

ENONCÉ 1 : Constante des Gaz Parfaits

Sachant qu'une mole de gaz parfait occupe à 0°C et sous une pression d'une atmosphère (conditions normales), un volume égale à 22,4 l, calculer la valeur de la constante R des gaz parfaits :

- a) En L.atm.mole⁻¹. K⁻¹.
- b) En J. mole⁻¹. K⁻¹.
- c) En cal. mole⁻¹. K⁻¹.

CORRIGE 1

Equation d'état d'un gaz parfait : $P.V = nRT$, soit **R =**

Les Conditions Normales de Pression et de Température sont telles qu'une mole occupe un volume $V = 22,4$ l sous $P = 1$ atm et à $T = 273$ K.

a) **R = = 0,082 l. atm.mole⁻¹ K⁻¹.**

b) **R = = 62,36 mm Hg.mole⁻¹ K⁻¹.**

$P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$

$R = = 8,32 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$1 \text{ N.m} = 1 \text{ J} ; 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} ; 1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$

c) **R = = 1,987 ≈ 2 cal. mole⁻¹ K⁻¹.**

1 calorie = 4,18 joules

ENONCE 2

On chauffe un récipient contenant 6 g d'hydrogène supposé parfait dont la température s'élève de 15 °C à 30 °C. On donne pour H_2 , $\gamma = 1,4$. Calculer :

1. La variation d'énergie interne du gaz au cours de cet échauffement.

$\Delta U = n \times C_v \times \Delta T = n \gamma \Delta T = 3 \times 15 = 936 \text{ J}$

2. La quantité de chaleur reçue par le gaz s'il a fourni un travail de 264 joules.

$$\Delta U = W + Q \text{ soit } Q = 936 - (-264) = \mathbf{1\,200\,J}$$

ENONCE 3

Dans une fusée, il faut que la pression partielle du gaz carbonique soit maintenue à $5 \cdot 10^{-3}$ atmosphère. Or le corps humain dégage 760 g de CO_2 par jour.

On élimine l'excès de CO_2 par action de LiOH suivant la réaction :



Quelle masse faut-il prévoir de LiOH pour un vol de 5 jours dans une cabine de 7 m^3 occupée par deux astronautes ($T = 300 \text{ K}$) ? On donne : $M(\text{LiOH}) = 24$ et $M(\text{CO}_2) = 44$.

Masse de CO_2 admissible :

$$m(\text{CO}_2) = n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} \times x = 62,6 \text{ g}$$

La masse de CO_2 à éliminer notée **A**, est égale à la différence entre celle dégagée et celle admissible :

$$A = (760 \times 5 \times 2) - 62,6 = 7\,537,4 \text{ g c'est-à-dire } = \mathbf{171,3 \text{ moles de } \text{CO}_2}$$

Or une (1) mole de CO_2 nécessite deux (2) moles de LiOH (d'après la réaction).

Donc la masse de LiOH à prévoir est égale à : $171,3 \times 2 \times 24 = \mathbf{8\,222,4 \text{ g de LiOH}}$.

ENONCE 4

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (ETAT 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (ETAT 2) :

ETAT 1

← Compression isotherme →

ETAT 2

← Détente isotherme →

$$V_1 = 2 \text{ litres}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$P_1 = 5 \text{ atm}$$

$$V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\mathbf{P_2 = ? atm}$$

A $T = \text{constante}$, nous avons : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ soit $P_2 = = = \mathbf{1 \text{ atm}}$

a) de façon réversible.

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

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int dV = -nRT \ln = -P_1 V_1 \ln$$

Le produit $P_1 V_1$ doit être exprimé en **Joules** donc P_1 doit être en **Pascal** et V_1 en **m³**

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = (-5 \times 1,013 \times 10^5) \times 2 \times 10^{-3} \times \ln = -1\,630,4 \text{ J}$$

b) de façon irréversible.

$P_{\text{ext}} = P_{\text{finale}} = P_2 = \text{Constante}$ (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

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

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

Remarque : La détente irréversible demande beaucoup moins de travail.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1.

Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue :

c) de façon réversible.

$$W_{\text{rev}}(2 \rightarrow 1) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = - \int dV = -nRT \ln = -P_1 V_1 \ln$$

$$W_{\text{rev}}(2 \rightarrow 1) = 1\,630,4 \text{ J}$$

d) de façon irréversible.

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

$$W_{\text{irrev}}(2 \rightarrow 1) = -5 \times 1,013 \times 10^5 (2 - 10) \times 10^{-3} = 4\,052 \text{ J}$$

Remarque : La compression irréversible demande beaucoup plus de travail.

ENONCE 5

Une mole de gaz parfait à une température initiale de 298K se détend d'une pression de 5 atmosphères à une pression de 1 atmosphère. Dans chacun des cas suivants :

- 1.) détente isotherme et réversible
- 2.) détente isotherme et irréversible
- 3.) détente adiabatique et réversible
- 4.) détente adiabatique et irréversible

Calculer :

- a) la température finale du gaz
- b) la variation de l'énergie interne du gaz
- c) le travail effectué par le gaz
- d) la quantité de chaleur mise en jeu
- e) la variation d'enthalpie du gaz

On donne : $C_v =$ et $C_p =$

Remarque : Pour les cas des transformations adiabatiques réversibles et irréversibles (Cas 3 et 4), on établira les relations servant aux calculs.

CORRIGE 5

1. Détente isotherme réversible :

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K} \text{ car la transformation est isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \text{ car la transformation est isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme :

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

$$W_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = 1 \times 8,32 \times 298 \times \ln 2 = 3985,6 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = Q + W \text{ soit } Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q_{\text{rev}}(1 \rightarrow 2) = -3985,6 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme :

$$H = U + PV \text{ soit } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or } d(PV) = 0 \text{ (détente isotherme) donc } \Delta H = 0$$

2. Détente isotherme irréversible

a) Température finale du gaz :

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ K} \text{ car la transformation est isotherme}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente isotherme :

$$\Delta U = 0 \text{ car la transformation est isotherme}$$

c) Travail effectué par le gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$W_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P_{\text{gaz}} dV = -P_{\text{final}} \int \frac{1}{V} dV = -P_2 (V_2 - V_1) \\ = -P_2 (V_2 - V_1) = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = -1981 \text{ J}$$

d) Quantité de chaleur Q mise en jeu pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta U = Q + W \text{ soit } Q = -W \text{ puisque } \Delta U = 0$$

$$Q_{\text{irrev}}(1 \rightarrow 2) = 1981 \text{ J}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente isotherme irréversible :

$$\Delta H = 0 \text{ (détente isotherme)}$$

3. Détente adiabatique réversible

a) Température finale du gaz :

$$dU = \partial W + \partial Q = C_v dT \quad \text{car} \quad \partial Q = 0$$

Pour une mole : $C_v dT = -PdV = -RT = -(C_p - C_v)T$ (1)

Pour une mole de gaz parfait $C_p - C_v = R$ et $\gamma =$

De plus de (1), on tire l'expression : $= - = (1 - \gamma)$

Or $TV^{(\gamma-1)} = \text{constante}$

La loi des Gaz Parfaits permet d'écrire : $V^{(\gamma-1)} = \text{constante}$

$\Leftrightarrow PV^\gamma = R = \text{constante}$

$\Leftrightarrow PV^\gamma = \text{constante}$ (2)

En remplaçant V par dans la relation (2), on obtient :

$P()^\gamma = P^{(1-\gamma)} T^\gamma = \text{constante}$ (3)

Donc $P_1^{(1-\gamma)} T_1^\gamma = P_2^{(1-\gamma)} T_2^\gamma \Leftrightarrow T_2 = T_1 ()^{(1-\gamma)/\gamma}$

Pour un gaz monoatomique, on a : $C_v =$ et $C_p = \Leftrightarrow \gamma =$

$$T_2 = 298 \times ()^{(-0,4)} = 157 \text{ K}$$

b) Variation de l'énergie interne du gaz pendant la détente adiabatique :

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = \times (157 - 298) = -1\,759,7 \text{ J.mol}^{-1}$$

c) Quantité de chaleur Q mise en jeu : $Q = 0$

d) Travail effectué par le gaz pendant la détente adiabatique réversible :

$$\Delta U = W = -1\,759,7 \text{ J.mol}^{-1}$$

e) Variation d'enthalpie du gaz pendant la détente adiabatique réversible :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = \times (157 - 298) = -2\,932,8 \text{ J.mol}^{-1}$$

4. Détente adiabatique irréversible

1. Température finale du gaz :

$$dU = \partial W \quad \text{car} \quad \partial Q = 0$$

$$C_v dT = -PdV$$

$$C_v(T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1) \Leftrightarrow C_v(T_2 - T_1) = -P_2 (-)$$

$$C_v(T_2 - T_1) = P_2 \times R \times (- T_2) \Leftrightarrow T_2 = T_1 = 203 \text{ K}$$

Remarque : $T_{(\text{irréversible})} > T_{(\text{réversible})}$

2. Variation de l'énergie interne du gaz :

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = \times (203 - 298) = -1\,185,6 \text{ J.mol}^{-1}$$

3. Quantité de chaleur Q mise en jeu : $Q = 0$

4. Travail effectué par le gaz : $\Delta U = W = -1\,185,6 \text{ J.mol}^{-1}$

5. Variation d'enthalpie du gaz :

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = \times (203 - 298) = -1\,976 \text{ J.mol}^{-1}$$

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10 g de glace dont la température varie de -20°C à 100°C sous la pression d'une atmosphère.

On donne les chaleurs massiques des corps purs :

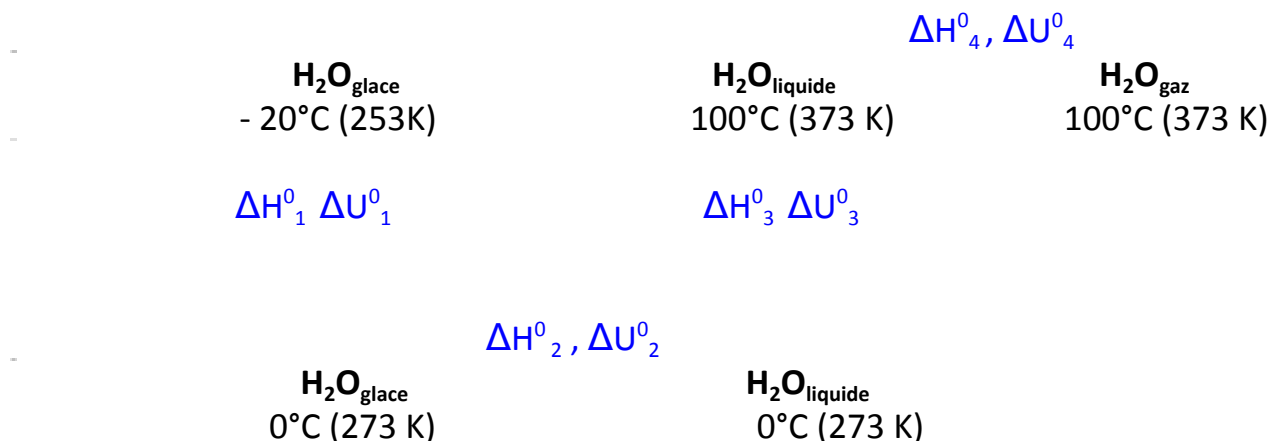
$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, le volume, $V(\text{H}_2\text{O}, \text{solide}) = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, le volume de H_2O , $V(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$\Delta H^\circ_{\text{fusion}}, 273\text{K}(\text{H}_2\text{O}, s) = 80 \text{ cal. g}^{-1}$

$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation}}, 373\text{K}(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 539 \text{ cal. g}^{-1}$



1. L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H^0_1 = \int_{253}^{273} m C_p(\text{H}_2\text{O}, s) dT$$

On remarque que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H^0_1 = 10 \times 0,5 \times (273 - 253) = 100 \text{ cal.}$$

2. L'enthalpie de fusion de la glace est : $\Delta H^0_2 = m \Delta H^0_{\text{fusion}}$

$$\Delta H^0_2 = 10 \times 80 = 800 \text{ cal.}$$

3. L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H^0_3 = \int_{273}^{373} m C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) dT$$

$$\Delta H^0_3 = 10 \times 1 \times (373 - 273) = 1\,000 \text{ cal.}$$

4. L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta H^0_4 = m \Delta H^0_{\text{vap}}$

$$\Delta H^0_4 = 10 \times 539 = 5\,390 \text{ cal.}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_i = 7\,290 \text{ cal.}$

5. L'énergie interne d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta(PV) \text{ soit } \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(PV)$$

$\Delta(PV) = P \Delta V = 0$ car à pression constante nous avons : $V_s(273) - V_s(253) = 0$

$$\Delta U^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_1 = 100 \text{ cal.}$$

6. L'énergie interne de fusion de la glace est :

$$\Delta U^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}_2 - P[V_{\text{liq}}(373) - V_s(373)]$$

$$V_{\text{liq}}(373) - V_s(373) = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U^{\circ}_2 = 800 - = 800 - 2,5 \times 10^{-3} \approx 800 \text{ cal.}$$

7. L'énergie interne de l'eau liquide est : $\Delta U^{\circ}_3 = \Delta H^{\circ}_3 = 1\,000 \text{ cal.}$

On néglige $\Delta(PV)$ pour les phases condensées (liquides et solides).

8. L'énergie interne de vaporisation de l'eau est :

$$\Delta U^{\circ}_4 = \Delta H^{\circ}_4 - P[V_g - V_{\text{liq}}]$$

$$V_g = = = 16,99 \text{ litres}$$

$$V_g - V_{\text{liq}} \approx V_g = 16,99 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

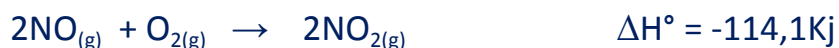
$$\Delta U^{\circ}_4 = 5\,390 -$$

$$\Delta U^{\circ}_4 = 4\,979 \text{ cal.}$$

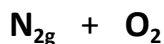
La variation d'énergie interne de l'eau est $\Delta U^{\circ} = \Sigma \Delta U^{\circ}_i = 6\,879 \text{ cal.}$

ENONCE 7

Calculer l'enthalpie standard de formation de N_2O_5 à 25°C à l'aide des données suivantes :



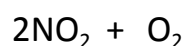
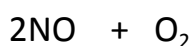
ΔH°_f



$$\Delta H^{\circ}_3 = 180,5$$

$$\Delta H^{\circ}_2 =$$

$$\Delta H^{\circ}_1 = -114,1$$



$$\Delta H^{\circ}_f (\text{N}_2\text{O}_5) = 180,5 - 114,1 - = 11,3 \text{ KJ}$$