

CHIMIE 2

⇒ Corrigé-type

EXERCICE 1:

Equation	$w=0$	$\Delta H = Q$	$\Delta U = Q$	$\Delta U = w$	$P \cdot V = \text{cte}$
Processus	Isochoré	Isobare	Isochoré	Adiabatique	Isotherme
Equation	$P \cdot V = \text{cte}$	$\Delta U = 0$	$\Delta H = 0$		
Processus	Adiabatique réversible	Isotherme	Isotherme		

EXERCICE 2:

1. Si un objet se déplace d'une longueur infinitésimale dx sous l'influence d'une force \vec{F}_{ext} , le travail dW reçu (ou dépensé) par le système est défini par :

$$dW = F_{\text{ext}} \cdot dx$$

$$\Rightarrow dW = F_{\text{ext}} \cdot dx$$

Or: $P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S}$ (S : la surface du piston).

donc: $dW = P_{\text{ext}} S \cdot dx$

Soit: $dW = P_{\text{ext}} \cdot dV$

- pour une compression: $dV < 0$ mais $dW > 0$ (Travail reçu)

$$\Rightarrow dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

- pour une détente: $dV > 0$ mais $dW < 0$ (Travail dépensé)

$$\Rightarrow dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Alors:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

2. Transformation isotherme

a) Réversible: $w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$

$$\left\{ P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}} = P \right\}$$

$$\Rightarrow w = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v} = -nRT [\ln v]_{V_1}^{V_2}$$

Donc:

$$\boxed{\begin{aligned} w &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ w &= -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}}$$

b) IREVERSIBLE: $\{P_{ext} = P_{final}\}$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{final} dv$$

$$= - P_{final} \int_{V_1}^{V_2} dv$$

$$\Rightarrow w = -P_{final} (V_2 - V_1), \text{ si } P_{final} = P_2$$

$$\Rightarrow \boxed{w = -P_2 (V_2 - V_1)}$$

Transformation Isobare: ($P = \text{cte}$): $w = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dv$

$$\Rightarrow \boxed{w = -P (V_2 - V_1)}$$

Transformation Isochorique: ($V = \text{cte}$): $w = - \int_{V_1}^{V_2} P dv = 0$ car $dv = 0$

$$\Rightarrow \boxed{w = 0}$$

Transformation Adiabatique

a) Réversible: ($P_{ext} = P_{gas} = P$)

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dv \text{ et nous avons également}$$

$$U = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT$$

$$U = w + Q \quad (\text{selon le 1er principe})$$

$$\text{mais } Q = 0 \quad (\text{processus adiabatique})$$

$$\Rightarrow w = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dv = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT = nC_V (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow w = nC_V \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right)$$

$$= \frac{C_V}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$= \frac{C_V}{C_p - C_v} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\boxed{w = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}}$$

$$\text{ou encore: } w = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

b) Irréversible: $P_{\text{ext}} = P_{\text{final}}$
 $\Rightarrow W = -P_{\text{final}}(V_2 - V_1)$

EXERCICE 3:

1.a) Isotherme Réversible:

$$W_{\text{Rév.}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2 \text{ mol. } 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}.298\text{K} \cdot \ln \frac{1}{5}$$

$$\boxed{W_{\text{Rév.}} = 78,66 \text{ l.atm.}}$$

1.b) Isotherme Irréversible:

$$W_{\text{Irr.}} = -P_{\text{final}}(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$= -\frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1)$$

$$= -nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \quad \left(\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$= -2 \text{ mol. } 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}.298\text{K} \left(1 - \frac{1}{5}\right)$$

$$\boxed{W_{\text{Irr.}} = 195,49 \text{ l.atm.}}$$

→ On note que $W_{\text{Irr.}}$ est sup à $W_{\text{Rév.}}$ et ce pour la même transformation.

2.a) Isotherme Réversible:

$$W_{\text{Rév.}} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2 \text{ mol. } 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}.298\text{K} \ln \frac{5}{1}$$

$$\boxed{W_{\text{Rév.}} = -78,66 \text{ l.atm.}}$$

2.b) Isotherme Irréversible:

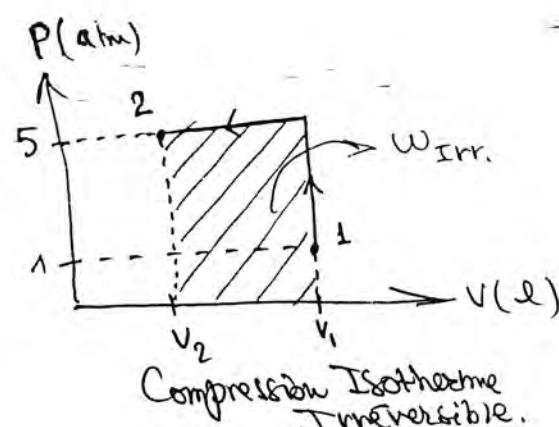
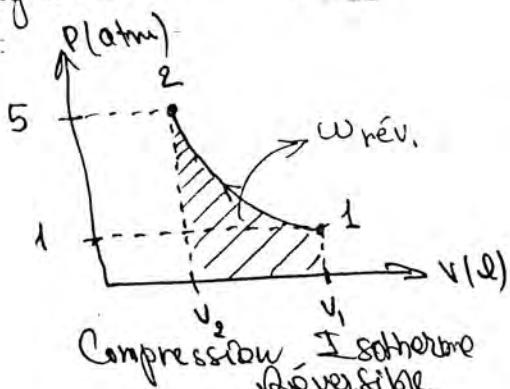
$$W_{\text{Irr.}} = -P_2(V_2 - V_1) = -\frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) = -nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$$

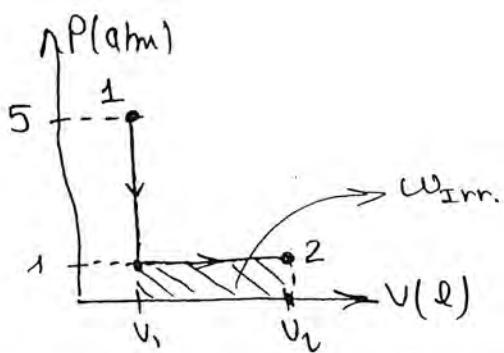
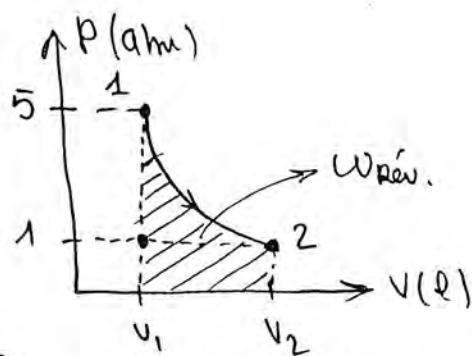
$$W_{\text{Irr.}} = -2 \text{ mol. } 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}.298\text{K} \left(1 - \frac{1}{5}\right)$$

$$\boxed{W_{\text{Irr.}} = -39,10 \text{ l.atm.}}$$

→ $|W_{\text{Rév.}}| > |W_{\text{Irr.}}|$

3. Diagrammes de Clapeyron:





- Dans une compression isotherme, le travail reçu par le système (gaz) pour effectuer cette transformation est plus petit dans le cas réversible ($W_{\text{rév.}} < W_{\text{irr.}}$). Pour une détente isotherme, le travail dépensé est plus important dans le cas réversible.

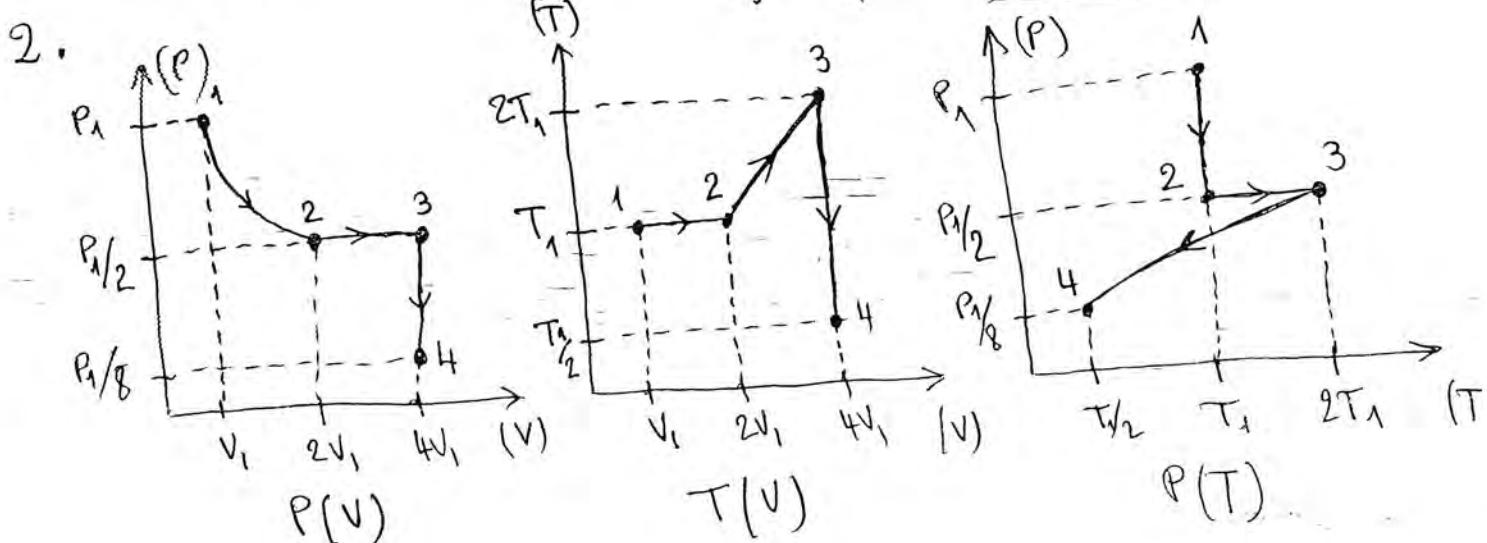
En tous les cas, il faut tjs se rapprocher des conditions réversibles, que ce soit pour la compression ou la détente (conditions idéales, parfaites).

EXERCICE 4:

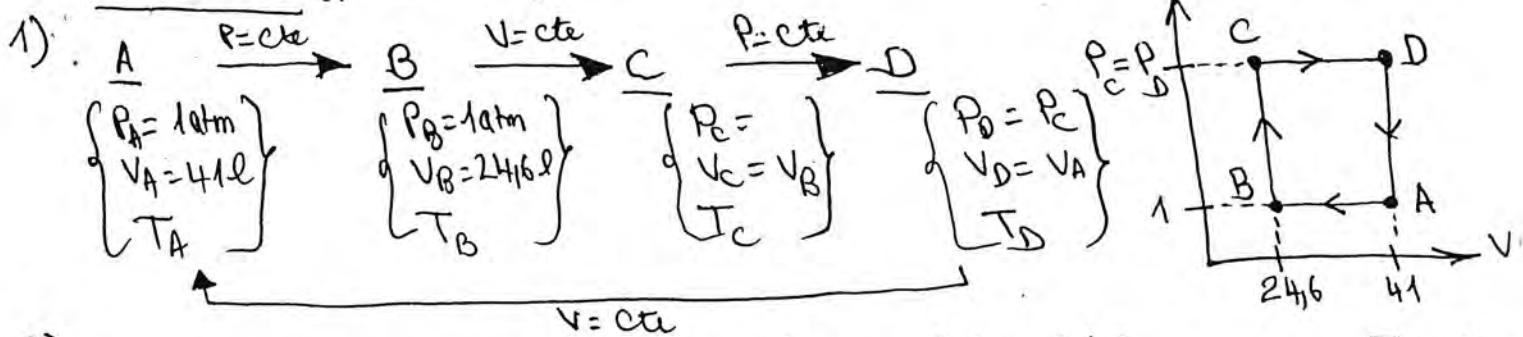
$$\begin{array}{c}
 \text{Etat 1} \\
 \left\{ \begin{array}{l} P_1 \\ V_1 \\ T_1 \end{array} \right. \\
 \xrightarrow[\text{(T=cte)}]{\text{Isotherme}} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_2 = P_1/2 \\ V_2 = ? \\ T_2 = T_1 \end{array} \right. \\
 \xrightarrow[\text{(P=cte)}]{\text{Isobare}} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_2 = P_1/2 \\ V_3 = ? \\ T_3 = 2T_1 \end{array} \right. \\
 \end{array}$$

$$\xrightarrow[\text{(V=cte)}]{\text{Isochorie}} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_4 = ? \\ V_4 = V_3 \\ T_4 = T_1/2 \end{array} \right.$$

- a/ $T = \text{cte}$: $P \cdot V = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = 2V_1$
- b/ $P = \text{cte}$: $V/T = \text{cte} \Rightarrow \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow V_3 = 4V_1$
- c/ $V = \text{cte}$: $P/T = \text{cte} \Rightarrow \frac{P_3}{T_3} = \frac{P_4}{T_4} \Rightarrow P_4 = P_1/8$



EXERCICE 5: $n=1\text{ mol}$



2) Etat A: $P_A V_A = n R T_A \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{n R} = \frac{1 \text{ atm}, 41 \text{ l}}{1 \text{ mol}, 0,082 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 500 \text{ K}$
 $\Rightarrow \boxed{T_A = 500 \text{ K}}$

AB: Isobare: $T_A = T_B \Rightarrow T_B = \frac{T_A}{V_A} \cdot V_B = \frac{500 \text{ K}}{41 \text{ l}} \cdot 24,6 \text{ l} = 300 \text{ K}$
 $\Rightarrow \boxed{T_B = 300 \text{ K}}$

CD: Isobare: $\frac{T_C}{V_C} = \frac{T_D}{V_D}$ et nous avons d'autre part: $Q_{CD} = \Delta H = n C_p (T_D - T_C)$
 $\Rightarrow T_D = \frac{\Delta H_{CD}}{n C_p} + T_C$

$$\Rightarrow \frac{T_C}{V_C} = \frac{\frac{\Delta H_{CD}}{n C_p} + T_C}{V_D} \Rightarrow T_C \cdot V_D = V_C \cdot \frac{\Delta H_{CD}}{n C_p} + T_C \cdot V_C$$

$$\Rightarrow T_C (V_D - V_C) = V_C \cdot \frac{\Delta H_{CD}}{n C_p}$$

$$\text{alors: } T_C = \frac{V_C \cdot \frac{\Delta H_{CD}}{n C_p}}{V_D - V_C} = \frac{24,6 \text{ l} \cdot \frac{2100 \text{ cal}}{1 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}}{(41 - 24,6) \text{ l}} = 450 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_C = 450 \text{ K}} \quad \text{et } T_D = \frac{\Delta H_{CD}}{n C_p} + T_C$$

3) $w_{ABCD} = w_{AB} + w_{BC}^0 + w_{CD} + w_{DA}^0$

$$w_{AB} = -P_A (V_B - V_A) = -1,01325,10^6 \text{ Pa} (24,6 - 41) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1661,73 \text{ J} = 397,5 \text{ cal}$$

$$= \frac{2100 \text{ cal}}{1 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} + 450 \text{ K}$$

$$\boxed{T_D = 750 \text{ K}}$$

$$w_{CD} = -P_C \cdot (V_D - V_C) = -15$$

$$= -1,5 \cdot 1,01325,10^6 \text{ Pa} (41 - 24,6) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w_{CD} = -2492,6 \text{ J}$$

$$w_{CD} = -596,3 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow w_{ABCD} = -198,8 \text{ cal} \\ = -831,05 \text{ J}$$

$$P \cdot V_C = n R T_C$$

$$\Rightarrow P_C = \frac{n R T_C}{V_C}$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 450 \text{ K}}{24,6 \text{ l}}$$

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

EXERCICE 6:

i) Compression isotherme réversible :

$$T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U_A = 0 \Rightarrow w_A = -nRT \ln \frac{V_f}{V_0}$$

$$n = \frac{P_0 V_0}{RT} = 4,1 \text{ mol.} \rightarrow P_0 V_0 = P_f V_f \Rightarrow V_f = 1 \text{ l.}$$

alors, $w_A = -4,1 \text{ mol. } 0,082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{1}{100} = 461,4 \text{ l atm}$

2°) Compression isotherme irréversible :

$$w_B = -P_{\text{finale}}(V_f - V_0) = -100 \text{ atm } (1 - 100) \text{ l} = 9900 \text{ l. atm}$$

3°) Compression isotherme irréversible en 3 étapes = a), b) et c).

a) $P_0 V_0 = P_1 V_1 \Rightarrow V_1 = 4 \text{ l}$

et $w_a = -P_1(V_1 - V_0) = -25 \text{ atm } (4 - 100) \text{ l} = 2400 \text{ l atm}$

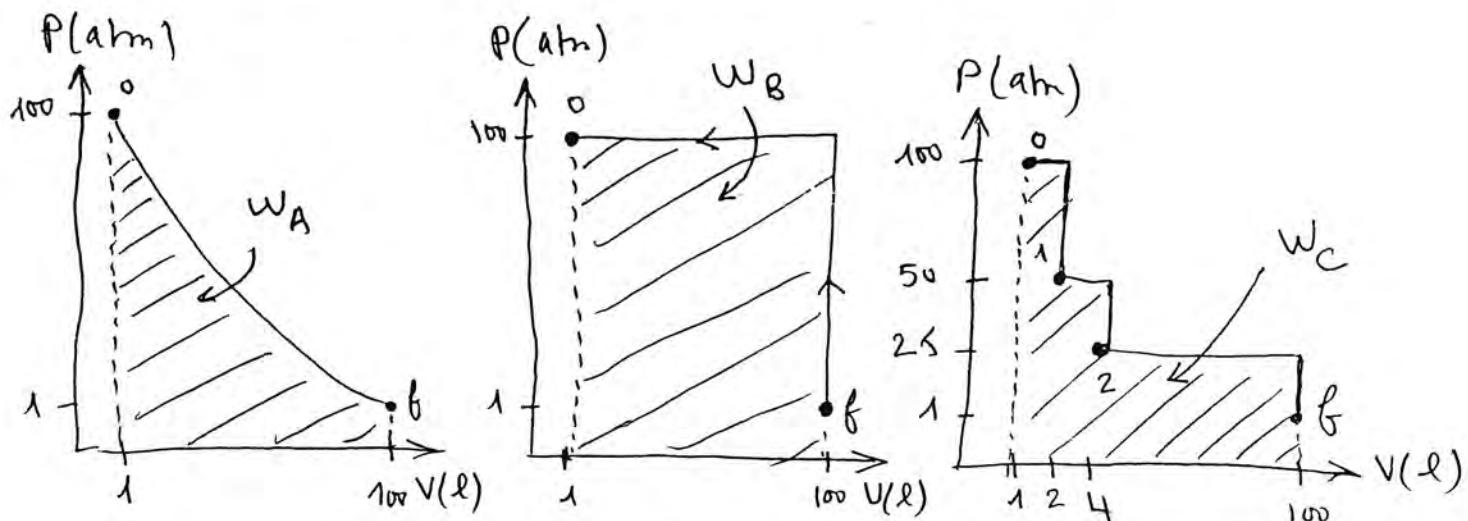
b) $P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V_2 = 2 \text{ l}$

- et $w_b = -P_2(V_2 - V_1) = -50 \text{ atm } (2 - 4) \text{ l} = 100 \text{ l atm}$

c) $w_c = -P_f(V_f - V_2) = -100 \text{ atm } (1 - 2) \text{ l} = 100 \text{ l atm}$

$$\left. \begin{array}{l} w_c = w_a + w_b + w_c \\ w_c = 2600 \text{ l atm} \end{array} \right\}$$

- Diagrammes de Clapeyron :



EXERCICE 07:

1) Calcul du nombre de molécules (n) et la température T_A .

On a: $\left\{ \begin{array}{l} W_{ABC} = W_{AB} + \overset{O}{W}_{BC} = W_{AB} = -nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_B \ln \frac{P_B}{P_A} \\ \Delta U_{ABC} = \overset{O}{\Delta U}_{AB} + \Delta U_{BC} = \Delta U_{BC} = nC_V(T_C - T_B) \end{array} \right. \quad \dots \dots \quad (1)$

$$\text{De (1) et (2)} \Rightarrow T_B = \frac{W_{AB}}{nR \ln(P_B/P_A)} = T_C - \frac{\Delta U_{BC}}{nC_V}$$

$$\Rightarrow \frac{W_{AB}}{R \ln(P_B/P_A)} = nT_C - \frac{\Delta U_{BC}}{C_V}$$

$$\Rightarrow n = \left[\frac{W_{AB}}{R \ln(P_B/P_A)} + \frac{\Delta U_{BC}}{C_V} \right] / T_C$$

AN:

$$n = \left[\frac{125 \text{ cal}}{2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln 10} + \frac{30 \text{ cal}}{3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \right] / 373 \text{ K}$$

$$\underline{n = 0,1 \text{ mol}}$$

$$T_B = T_C - \frac{\Delta U_{BC}}{nC_V} = 373 \text{ K} - \frac{30 \text{ cal}}{0,1 \text{ mol} \cdot 3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 273 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \underline{T_B = T_A = 273 \text{ K}} = T_D$$

2) $P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = 2,24 \text{ l}$

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = 0,224 \text{ l} = V_C$$

$$\frac{P_B}{T_B} = \frac{P_C}{T_C} \Rightarrow P_C = 13,66 \text{ atm} = P_D$$

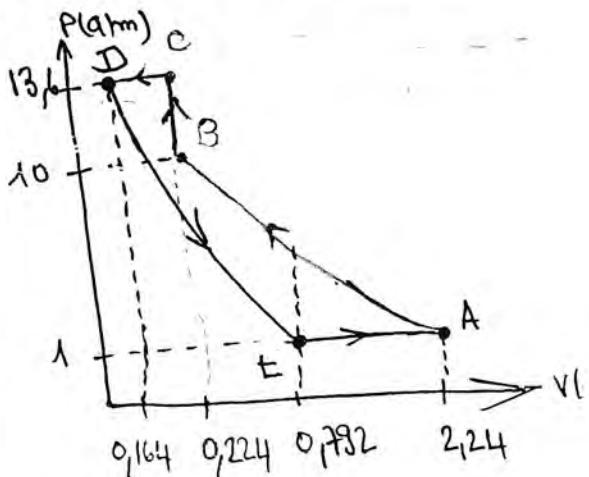
$$\frac{V_C}{T_C} = \frac{V_D}{T_D} \Rightarrow V_D = 0,164 \text{ l}$$

$$P_D V_D^\gamma = P_E V_E^\gamma \Rightarrow V_E = 0,792 \text{ l}$$

$$P_E V_E = nRT_E \Rightarrow T_E = 118,53 \text{ K}$$

$$P_E V_E = nRT_E \Rightarrow T_E = 118,53 \text{ K}$$

3) Diagramme de Clapeyron:



4) Calcul de W , ΔU , ΔH et Q

$$W_{AB} = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = 125 \text{ cal}$$

$$W_{BC} = 0$$

$$W_{CD} = -P_C(V_D - V_C) = 20 \text{ cal}$$

$$W_{DE} = \Delta U_{DE} = -46,34 \text{ cal}$$

$$W_{EA} = -P_E(V_A - V_E) = -35,31 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow W_{cycle} = 63,35 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$\Delta U_{BC} = 30 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{CD} = nC_V(T_D - T_C) = -30 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{DE} = nC_V(T_E - T_D) = -46,34 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{EA} = nC_V(T_A - T_E) = 46,34 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{cycle} = 0 \quad (1 \text{ l atm} = 24,24 \text{ cal})$$

EXERCICE 8: (Il faut noter que la transformation BD est un chauffage isobare jusqu'à la température initiale T_A)
 $(\gamma = 1,4)$

1) Diagramme de Clapeyron: calculons les coordonnées de chaque état, notamment la pression et le volume.

a/ AB: Défense adiabatique réversible: $P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma \Rightarrow P_B = \frac{P_A V_A^\gamma}{V_B^\gamma}$
 et d'autre part: $P_B V_B = n R T_B \Rightarrow P_B = \frac{n R T_B}{V_B}$

alors: $\frac{P_A V_A^\gamma}{V_B^\gamma} = \frac{n R T_B}{V_B}$

$$\Rightarrow \frac{P_A V_A^\gamma}{n R T_B} = \frac{V_B^\gamma}{V_B} = V_B^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow V_B = \left(\frac{P_A V_A^\gamma}{n R T_B} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$P_A = 1 \text{ atm}$, $V_A = 224 \text{ l}$, $n = 10 \text{ mol}$, $\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A) = -600 \text{ cal}$
 (le signe $-$ provient du fait que le travail W_{AB} est dû à une défense, donc il est cédé par le gaz, c'est-à-dire considéré négatif)

$$\Rightarrow T_B - T_A = \frac{\Delta U_{AB}}{n C_V} \Rightarrow T_B = T_A + \frac{\Delta U_{AB}}{n C_V} = 273 \text{ K} - \frac{600 \text{ cal}}{(10 \times 5) \text{ cal.K}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_B = 261 \text{ K}}$$

$$\Rightarrow V_B = \left[\frac{1 \text{ atm} \cdot (224 \text{ l})^{1,4}}{10 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 261 \text{ K}} \right]^{\frac{1}{1,4-1}} \Rightarrow \boxed{V_B = 251,03 \text{ l}}$$

$$\Rightarrow P_B = \frac{P_A V_A^\gamma}{V_B^\gamma} = 0,85 \text{ atm} \Rightarrow \boxed{P_B = 0,85 \text{ atm}}$$

b/ BC: Isotherme réversible: $P_B V_B = P_C V_C$ (avec $V_C = V_A = 224 \text{ l}$)

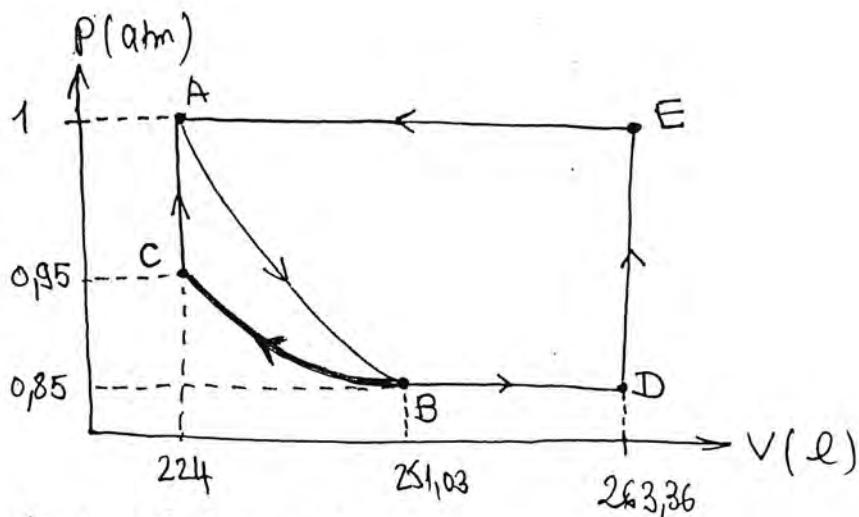
$$\Rightarrow P_C = \frac{P_B V_B}{V_A} = 0,95 \text{ atm}$$

c/ BD: Isobare: $P_B = P_D = 0,85 \text{ atm}$
 $P_D V_D = n R T_D \Rightarrow V_D = \frac{n R T_D}{P_D}$ ($T_D = T_A$
 selon les données)

$$\Rightarrow \boxed{V_D = 263,36 \text{ l}}$$

d/ DE: Isochorie: $V_E = V_D = 263,36 \text{ l}$

e/ EA: Isobare: $P_E = P_A = 1 \text{ atm}$.



2) Pour un cycle: $\sum \Delta U = 0$

* Pour le 1^{er} cycle: $\Delta U_{ABC\bar{A}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$ ($\Delta U_{BC} = 0$)

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} + \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = -\Delta U_{CA} \text{ alors: } \boxed{\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}}$$

* Pour le 2^{ème} cycle: $\Delta U_{ABDE\bar{A}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BD} + \Delta U_{DE} + \Delta U_{EA} = 0$

$$\begin{aligned} \Delta E_{DE} &= nC_V(T_E - T_D) \quad \text{avec: } T_D = T_A \\ &= nC_V(T_E - T_A) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{DE} = \Delta E_{AE}$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} + \Delta U_{BD} + \cancel{\Delta E_{AE}} + \cancel{\Delta U_{EA}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} + \Delta U_{BD} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = -\Delta U_{BD} \quad \text{ou encore: } \Delta U_{BD} = \Delta U_{BA}$$

$$\begin{aligned} \text{mais: } \Delta U_{BA} &= nC_V(T_A - T_B) \quad \text{avec: } T_B = T_C \\ &= nC_V(T_A - T_C) \\ &= \Delta U_{CA} \end{aligned}$$

$$\text{Donc: } \boxed{\Delta U_{BD} = -\Delta U_{CA}}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{AB} &= 0 \\ \Delta H_{BC} &= nC_p(T_C - T_B) = 50 \text{ cal} \\ \Delta H_{CD} &= nC_p(T_D - T_C) = -50 \text{ cal} \\ \Delta H_{DE} &= nC_p(T_E - T_D) = -77,24 \text{ cal} \\ \Delta H_{EA} &= nC_p(T_A - T_E) = 77,24 \text{ cal} \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{cycle}} &= 0\end{aligned}$$

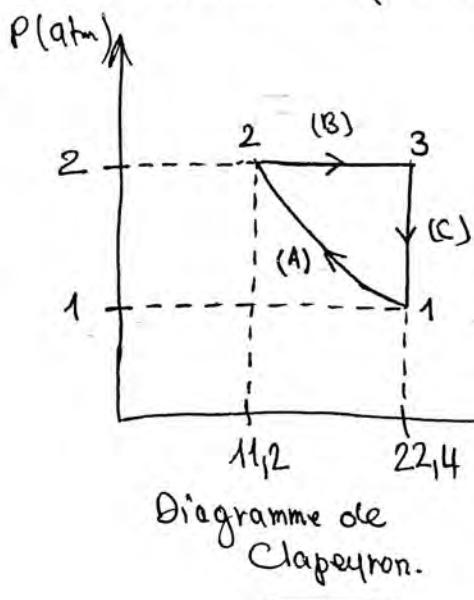
$$\begin{aligned}Q_{AB} &= \Delta U_{AB} - W_{AB} = -125 \text{ cal} \\ Q_{BC} &= \Delta U_{BC} = 30 \text{ cal} \\ Q_{CD} &= \Delta U_{CD} = -50 \text{ cal} \\ Q_{DE} &= 0 \\ Q_{EA} &= \Delta U_{EA} = 77,24 \text{ cal} \\ \Rightarrow Q_{\text{cycle}} &= -67,76 \text{ cal.}\end{aligned}$$

EXERCICE 09: 10

1) Transformation A: ISOTHERMIE: $P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow V_1 = 2V_2 / V_1 = 22,4 \text{ l} \Rightarrow V_2 = 11,2 \text{ l}$

2) Transformation B: ISOBARE: $\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow V_3 = 22,4 \text{ l}$

Alors: 1 (1 atm, 22,4 l), 2(2 atm, 11,2 l), 3 (2 atm, 22,4 l)



Processus	W	Q	ΔU	ΔH (en Cal)
$1 \rightarrow 2$ A	378	-378	0	0
$2 \rightarrow 3$ B	$-512,75$	1352,75	810	1352,75
$3 \rightarrow 1$ C	0	-810	-810	-1352,75
Le cycle	-164,75	164,75	0	0