

THERMODYNAMIQUE

1- Nomenclature

1.1.Lettres alphabétiques

- a, b, c, d, A, B, C, D : paramètres ; coefficients
(A),(B),(C),(D) : partie d'un système (compartiment, ballon, etc)
a : activité
A : affinité
C.N.T.P : conditions normales de température et de pression
C_p, *C_v* : capacité calorifique à *P* constante, à *V* constant.
C_{te} : constante
d : différentielle totale exacte ;
d : densité ; distance
E : force électromotrice d'une pile ; eutectique
E : énergie
F : force de propulsion
F : énergie libre (de Helmholtz)
f : fonction mathématique
f : fugacité
G : énergie de Gibbs (enthalpie libre) ; *g* : enthalpie libre molaire
G.P : gaz parfait ; G.R : gaz réel
h : hauteur ; coefficient calorimétrique
H : enthalpie; *h* : enthalpie molaire
I : intensité électrique
K : constante d'équilibre ; *K_P* : constante d'équilibre à *P* constante
k : kilo ; coefficient de proportionnalité ; constante de Sievert
k_i : coefficient d'équilibre ; constante molale
k_d : coefficient de partage
l : longueur, distance
l : coefficient calorimétrique
L : chaleur latente de changement d'état
M : masse molaire , *M_{spc}* : masse spécifique critique
m : molalité
m : masse
ṁ : débit massique
N : vitesse de rotation

n : nombre ; normal
 n : nombre de mole ; \dot{n} : débit molaire
 \mathcal{P} : puissance
 P : pression ; P_c : pression critique
 P_{tc} : point critique
 Q : chaleur (énergie calorifique)
 r : rendement thermique ; nombre de réactions ; robinet d'arrêt
 R : résistance électrique
 S : section droite ; soupape
 S : entropie ; s : entropie molaire
 t : temps
 T : température ; T_c : température critique
 U : énergie interne ; u : énergie interne molaire
 \mathcal{U} : tension électrique
 V : potentiel standard
 V : volume ; v : volume molaire ; \bar{v} : volume massique
 v : variance ; vitesse
 X : composition pondérale
 x : distance entre 2 points
 x : fraction molaire (ou titre) ; variable mathématique
 y : fraction molaire (ou titre)
 \dot{w} : quantité d'électricité ; débit énergétique
 W : travail (énergie mécanique)
 Z : variable quelconque

1.2.Indices

aq : aqueux
 c : cinétique ; critique ; congélation
 comb : combustion
 comp : compression ; compresseur
 cr : cristal
 éb : ébullition
 enc. : enceinte
 éq : équilibre
 exp : expérimental

1.3.Exposants

azé : azéotrope
 c : condensation
 cal : calculé
 dis : dissout
 ex : excès
 m : mélange
 pur : corps pur
 s : saturation
 v : vaporisation

ext. : extérieur ° : standard
 f : formation ; final * : état gaz parfait
 f : fusion ∞ : infini ; limite
 gp : gaz parfait
 gr : gaz réel
 i : initial
 i, j : indices de numération
 int. : intérieur
 irrév : irréversible
 l ou liq. : liquide
 lim : limite
 max : maximal ; maximum
 min : minimal ; minimum
 moy : moyenne
 p : potentiel
 pist : piston
 réact : réaction
 rév : réversible
 s : solide ; solidification
 sol. : solution ; solvant
 sub. : sublimation
 sys : système
 tot. : total
 tr : transition ; triple
 univ. : univers
 v ou vap : vaporisation

2-Unités

A : Ampère
 Ah : ampère-heure = 3 600 Coulomb
 at. : atome

$$\text{mm.} \quad \text{millimètres} = 10^3 \text{ m} \quad 10^3 \text{ m} = 10^3 \text{ mm} \quad 10^3 \text{ mm} = 10^3 \text{ mm} \\ = 1,000 \text{ mm} = 1,000 \text{ mm} = 1,000 \text{ mm}$$

C. Centimètres

°C. degrés Celsius ou Centigrades

mm. millimètres

C. centimètres

g. grammes

kg. kilogrammes

l. litres

dm. décimètres

cm. centimètres

mm. millimètres

mm. millimètres = 10^{-3} m

dm. décimètres

m. mètres

cm. centimètres

mm. millimètres

mm. millimètres = 10^{-3} m

mm. millimètres

dm. décimètres

cm. centimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

mm. millimètres

3. Symboles

a. coefficient de diffusion interne ou externe, coefficient externe
degré de dissociation, forme ultravergue

b. coefficient interne d'absorption, forme ultravergue

c. équation d'onde

4- Constantes universelles

13

1.1.EXERCICES

✓ E1.1. Nombre de molécules

Un tube électronique de volume 100 cm^3 est scellé sous vide à 27°C et une pression de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$.

Quel est le nombre de molécules de gaz restant dans le tube ?

Réponse : $n \approx 4 \cdot 10^{13}$

✓ E1.2. Volume total

Une certaine masse de gaz occupe un volume de 200 cm^3 dans les C.N.T.P. Quel volume occupera-t-elle à 273°C sous une pression de 4 atm . ?

Réponse : $V = 100 \text{ cm}^3$

✓ E1.3. Masse volumique

Quelle est la masse volumique du méthane (CH_4) à 27°C et sous une pression de 5 atm . ?

Réponse : $\rho = 3,25 \text{ g/l}$.

la maison E1.4. Densité d'un corps

Quelle est la densité par rapport à l'air du monoxyde de carbone (CO) à -20°C et sous une pression de $2,5 \text{ atm}$. ? Quelle conclusion ?

Réponse : $d_{\text{air}} = 0,965$; voir corrigé.

X E1.5. Masse et Débit

Une bouteille en acier de capacité 24 litres contient de l'argon,

supposé gaz parfait et de masse atomique égale à 40 g, comprimé sous 50 atm.

a) Quelle masse de gaz renferme-t-elle ?

La bouteille est mise en communication avec un appareil placé dans les conditions ambiantes à 17°C et 1 atm. de sorte que le débit du gaz, mesuré dans ces mêmes conditions, soit constant et égal à 1 litre par minute (on admettra que la T du gaz reste constante et égale à la T ambiante).

b) En combien de temps la pression dans la bouteille aura-t-elle diminuée de moitié ?

Réponses : a) $m = 2017.2 \text{ g}$; b) $t = 10 \text{ h}$.

✓ E1.6. Masse atomique

Le rapport de la masse volumique ρ , en g/l, de l'hydruure de phosphore (PH_3) à sa pression P (atm.) est donné en fonction de P à 0°C par le tableau suivant :

P	1,000	0,750	0,500	0,250
ρ/P	1,5307	1,5272	1,5238	1,5205

Calculer la masse atomique du phosphore, en prenant pour la masse atomique de l'hydrogène la valeur de 1,008 g.

Réponse : $M_P = 30,96 \text{ g}$

E1.7. Fraction molaire

Un mélange gazeux contient 65% d'azote, 15% d'oxygène et 20% de gaz carbonique en volume sous une pression totale de 760 torr.

Quelles sont les fractions molaires et les pressions partielles des 3 constituants ?

Réponse : $x_1 = 0,65$ et $P_1 = 494$ torr ; $x_2 = 0,15$ et $P_2 = 114$ torr ;
 $x_3 = 0,20$ et $P_3 = 152$ torr.

E1.8.Masse molaire moyenne

Dans un ballon de 22,4 litres, initialement rempli d'air sous une pression de 1atm., on introduit 4 g d'hydrogène en maintenant la température constante et égale à 0°C ; sachant que l'air contient approximativement 80% en mole d'azote et 20% en mole d'oxygène.

Quelle est la masse molaire moyenne du mélange air / hydrogène ?

Réponse : $M_{\text{moy}} \approx 11$ g/mol.

XE1.9.Pression partielle

Deux ballons (A) et (B), de volumes 250 cm^3 et 1500 cm^3 , contiennent : le premier de l'azote sous une pression de 500 torr et le second de l'hydrogène sous une pression de 250 torr ; on les réunit spontanément.

a) Calculer la pression du mélange à l'équilibre ;

b) En déduire la fraction molaire du mélange à l'équilibre et les pressions partielles de chacun des gaz.

Réponses : a) $P_1 = 286$ torr ; b) $x_1 = 0,25$ et $x_2 = 0,75$;
 $P_1 = 71,50$ torr et $P_2 = 214,50$ torr.

E1.10.Densité par la méthode de Dumas

L'analyse d'une substance organique a fourni les résultats suivants, en pourcentages pondéraux : $C = 54,5$; $H = 9,1$ et $O = 36,4$.

D'autre part la mesure de la densité de vapeur par la méthode de Dumas, avec un ballon non dilatable de volume 272 cm^3 , de masse

rempli d'air à 18°C égale à 70,00 g, dans lequel on introduit un peu de substance à étudier et on le porte à 100°C ; on scelle le ballon, on revient à la température de 18°C et on mesure la nouvelle masse, a donné une masse de 70,45 g. Sachant que l'expérience est faite à pression atmosphérique normale et qu'un litre d'air pèse 1,29 g dans les conditions normales.

a) Calculer la masse molaire du composé étudié ;

b) En déduire sa formule brute.

Réponses : a) $M \approx 88 \text{ g/mol.}$; b) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

E1.11. Densité et Altitude

Un ballon sonde, de diamètre 60 cm destiné à des explorations stratosphériques, est constitué d'une enveloppe étanche en caoutchouc élastique, très mince et supposée parfaitement sphérique, rempli de H_2 dans les conditions suivantes : $P = 765$ torr., $T = 17^{\circ}\text{C}$ et $h = 0$ km.

a) Quelle masse de gaz renferme-t-il ?

Dans la stratosphère, soit $15 < h < 50$ km environ, la température reste sensiblement constante et égale à -50°C , alors que la pression évolue selon la loi : $P = P_0 e^{-a \cdot h}$ avec $P_0 = 1$ si P est en atm. et $a = 0,13$ si h est en km. ; le ballon éclate dès que son diamètre atteint 2 m.

b) Quelle altitude maximale pourra-t-il atteindre ?

Hypothèse : on suppose que P à l'intérieur du ballon reste à tout moment égale à P extérieure.

Donnée : H_2 gaz parfait de masse atomique = 1g.

Réponses : a) $m = 9,57 \text{ g}$; b) $h \approx 30 \text{ km}$

E1.12. Pression d'équilibre

Deux ballons, indilatables de volume égal, sont réunis par un tube de volume négligeable (section très faible) et contiennent

0,70 mole d'hydrogène sous une pression de 0,5 atm. et à température uniforme de 27°C. On immerge un des ballons dans un bain d'huile à 127°C, l'autre maintenu à 27°C.

- a) Calculer le nombre de moles de H_2 dans chaque ballon ;
- b) En déduire la pression à l'équilibre.

Réponses : a) $n_{27} = 0,4$ mol. et $n_{127} = 0,3$ mol. ; b) $P' = 0,57$ atm

E1.13. Energie cinétique

I) Un véhicule roule à la vitesse de 110 km/h et heurte brutalement un obstacle de sorte que sa vitesse s'annule; l'énergie développée alors le projette en l'air.

A quelle hauteur h s'élèverait-il?

II) Un projectile métallique de $C_p = 0,13$ cal./g.K est animé d'une vitesse égale à 700 m/s lorsqu'il est stoppé net par un blindage.

Quelle élévation de température subira-t-il?

Réponse : I) $h = 47,6$ m ; II) $\Delta T = 451^\circ$

X E1.14. Energie potentielle

Pour actionner une turbine hydraulique on dispose d'un cours d'eau de débit égale à 100 litres par seconde et présentant une chute de 30 mètres.

Quelle est la puissance maximale que l'on peut obtenir en récupérant intégralement l'énergie produite?

Réponse : $P = 29,4$ kW

X E1.15. Energie électrique

Un bain d'huile maintenu à 50°C rayonne de la chaleur en direction de l'extérieur à raison de 1000 calories à la minute; la température est maintenue grâce à une résistance électrique de 50

ohms chauffée sous 110 volts et reliée à un thermostat de régulation.

Quel est le pourcentage de temps de passage du courant électrique?

Réponse : $\tau = 28,8\%$

E1.16. Coefficient de Joule-Kelvin

La variation du volume molaire de l'ammoniac sous la pression de 40 atm. en fonction de la température est donnée par le tableau suivant :

$T / ^\circ\text{C}$	225	250	275	300	325
v / cm^3	962	1017	1076	1136	1186

et la valeur expérimentale obtenue pour le coefficient de J-K à 300°C et sous la pression de 40 atm. est égale à $0,370 \text{ K/atm.}$

Comparer cette valeur à celle calculée à partir des résultats ci-dessus.

Donnée : C_p de NH_3 à 300°C et 40 atm. = $11,00 \text{ cal./K.mol.}$

Réponse : $k_{J-K} = 0,344 \text{ K/atm.}$

E1.17. Fraction molaire et Température

Une ampoule indilatable de volume 2,24 litres est remplie d'une masse de 7,10 g de chlore gazeux sous la pression atmosphérique et à une température T . On place ensuite l'ampoule dans un thermostat dont la température est de 30°C supérieure à T , on laisse s'échapper une certaine quantité de chlore de façon à redonner à P sa valeur initiale, l'ampoule ne contient plus que 6,39 g de Cl_2 .

a) Calculer la valeur de la température initiale ;

b) Calculer la valeur de la pression finale.

Donnée : masse atomique du chlore = 35,5 g

Réponses : a) $T = 270 \text{ K}$; b) $P = 0,99 \text{ atm}$.

E1.18. Chaleur de réaction

La réaction de formation de l'alumine par oxydation de 54g d'aluminium pur, dans les C.N.T.P, produit un dégagement de chaleur de 400 kcal.

Quelle est la variation d'énergie interne du système (Al / O_2)

Réponse : $\Delta U = - 1,669.10^3 \text{ kJ}$.