

Examen de Thermodynamique

Il est strictement interdit d'utiliser le téléphone portable, la tablette ou tous documents

Exercice n°1 : (5 points)

Un calorimètre calorifugé contient initialement une masse d'eau $m_1 = 100\text{g}$, dont la température est de $\theta_1 = 18^\circ\text{C}$. On y verse 80g d'eau à $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$.

- Sachant que la température d'équilibre est $\theta_e = 35,9^\circ\text{C}$; trouver la capacité thermique du calorimètre.
- Quelle serait la température d'équilibre si on néglige la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires ?

Donnée : $c_{\text{eau}} = 4185\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exercice n°2 : (8 points)

Soit un gaz parfait diatomique dans un état initial A (P_A, V_A, T_A). On fait subir à ce gaz les transformations successives réversibles suivantes:

- Un chauffage isochore jusqu'à l'état B,
- Une détente adiabatique jusqu'à l'état C,
- Un refroidissement isobare qui le ramène à son état initial A.

- Compléter le tableau ci-dessous.

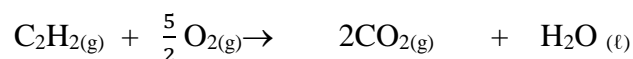
	<i>Etat A</i>	<i>Etat B</i>	<i>Etat C</i>
<i>P (atm)</i>	1	3,5	
<i>V (L)</i>	2		
<i>T(K)</i>	300		

- Représenter le cycle de transformation sur le diagramme de Clapeyron (P, V).
- Calculer le travail W et la chaleur Q pour chaque transformation.
- Sans faire de calcul, déduire la valeur de l'énergie interne ΔU_{AB} et la valeur de l'enthalpie ΔH_{CA} Justifier.
- Qu'elle est la nature du cycle ?

Données : $R = 0,082\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\gamma = 1,4$.

Exercice n°3: (7 points)

Soit la réaction de combustion de l'éthylène à 298K et sous 1 atm :



1. Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction à 298 K
2. Calculer la chaleur de cette réaction à volume constant ΔU_R°
3. On augmente la température à 348K, calculer la variation d'enthalpie de cette réaction, sachant que $\Delta C_p = 32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. Calculer l'énergie de la liaison(C \equiv C) dans l'acétylène C_2H_2 gazeux (H-C \equiv C-H).

Données :

A 298 K	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	+ 226	0	-393	-285

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H-H}) = -435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C-H}) = -415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{sublimation}}^\circ(\text{C}) = 720 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Corrigé de l'examen de thermodynamique

Exercice n°1 : (5 Points)

1. La capacité thermique du calorimètre

Eau froide: $Q_1 = m_1 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_1)$ (0,5)

Calorimètre $Q_{\text{Cal}} = C_{\text{Cal}} \cdot (\theta_e - \theta_1)$ (0,5)

Eau chaude: $Q_2 = m_2 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_2)$ (0,5)

Le système {eau 1 + calorimètre + eau 2} est isolé $\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_{\text{Cal}} + Q_2 = 0$ (0,5)

$m_1 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_1) + C_{\text{Cal}} \cdot (\theta_e - \theta_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_2) = 0$ (0,5)

$C_{\text{Cal}} = \frac{m_1 c_e (\theta_e - \theta_1) + m_2 c_e (\theta_e - \theta_2)}{\theta_1 - \theta_e} = \frac{0,14185(35,9-18) + 0,084185(35,9-60)}{18-35,9} = 32,26 \text{ J.K}^{-1}$ (0,5)

2. La température d'équilibre si la capacité du calorimètre est négligeable :

Chaleur reçue par l'eau froide: $Q_1 = m_1 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_1)$ (0,25)

Chaleur cédée par l'eau chaude: $Q_2 = m_2 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_2)$ (0,25)

$\sum Q_i = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$ (0,25)

$m_1 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (\theta_e - \theta_2) = 0 \Rightarrow \theta_e = \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,1 \cdot 18 + 0,08 \cdot 60}{0,1 + 0,08} = 36,66 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,5)

Exercice n° 2 : (8 Points)

1. On complète le tableau en déterminant les paramètres de chaque état

On calcule d'abord le nombre de mole

Etat A : n ? $P_A V_A = n R T_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{1 \cdot 2}{0,082 \cdot 300} = 8,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (0,25)

Etat B : A \rightarrow B transformation isochore : $V_A = V_B = 2 \text{ L}$. (0,25)

T_B ? $P_B V_B = n R T_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{n R} = \frac{3,5 \cdot 2}{8,13 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082} = 1050 \text{ K}$ (0,25)

Etat C : C \rightarrow A transformation isobare : $P_C = P_A = 1 \text{ atm}$ (0,25)

V_C ? et T_C ?

B \rightarrow C transformation adiabatique : $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$ (0,25)

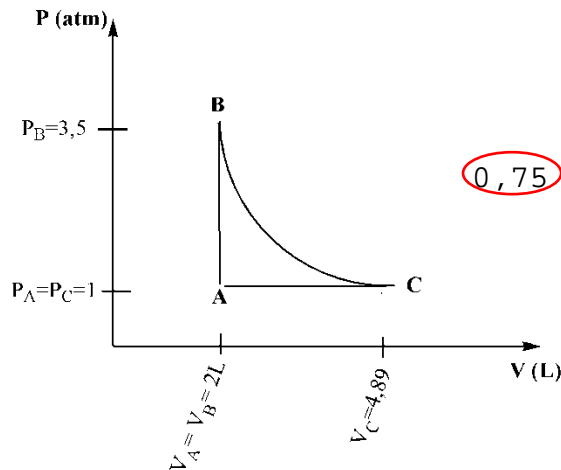
$V_C = V_B \left(\frac{P_B}{P_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 2 \left(\frac{3,5}{1} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 4,89 \text{ L}$ (0,5)

$T_C = \frac{P_C V_C}{n R} = \frac{1 \cdot 4,89}{8,13 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082} = 733,5 \text{ K}$. (0,25)

2 /

	Etat A	Etat B	Etat C
$P \text{ (atm)}$	1	3,5	1
$V \text{ (L)}$	2	2	4,89
$T \text{ (K)}$	300	1050	733,5

Diagramme de Clapeyron (P, V)



3/Le travail W et la chaleur Q pour chaque transformation

- Transformation isochore $A \rightarrow B$ $V = \text{Cst}$ $\Delta U_{A-B} = W_{A-B} + Q_{A-B}$ (0,25)

(0,25) $W_{A-B} = 0 \text{ J.}$

(0,25) $Q_{A-B} = n \cdot c_V (T_B - T_A) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} (T_B - T_A) = \frac{8,13 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31}{1,4 - 1} (1050 - 300) = 1266,75 \text{ J.}$ (0,5)

- Transformation adiabatique $B \rightarrow C$ $\Delta U_{B-C} = W_{B-C} + Q_{B-C}$, $Q_{B-C} = 0$ (0,25)

(0,25) $\Delta U_{B-C} = W_{B-C}$

(0,25) $W_{B-C} = n \cdot c_V (T_C - T_B) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} (T_C - T_B) = \frac{8,13 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31}{1,4 - 1} (733,5 - 1050) = -534,57 \text{ J}$ (0,5)

Ou $W_{B-C} = \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1} = -534,57 \text{ J}$

- Transformation isobare $C \rightarrow A$ $P = \text{Cst}$

(0,25) $W_{C-A} = -P \cdot (V_A - V_C) = -1,013 \cdot 10^5 (2 - 4,89) \cdot 10^{-3} = 292,75 \text{ J.}$ (0,5)

(0,25) $Q_{C-A} = n \cdot c_p \cdot (T_A - T_C) = n \cdot \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \cdot (T_A - T_C)$

$Q_{C-A} = 8,13 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1,4 \cdot 8,31}{1,4 - 1} \cdot (300 - 733,5) = -1025,05 \text{ J}$ (0,25)

4/L'énergie interne ΔU_{AB} et l'enthalpie ΔH_{CA}

- La transformation isochore $A \rightarrow B$: L'énergie interne ΔU_{AB} est une quantité de chaleur échangée à volume constant donc : (0,25)

$\Delta U_{A-B} = Q_{A-B} = n \cdot c_V (T_B - T_A) = 1266,75 \text{ J}$ (0,25)

- La transformation isobare $C \rightarrow A$: l'enthalpie ΔH_{CA} est une quantité de chaleur échangée à pression constant donc : (0,25)

$\Delta H_{C-A} = Q_{C-A} = n \cdot c_p (T_A - T_C) = -1025,05 \text{ J}$ (0,25)

5/ Nature du cycle thermodynamique

$W_{\text{cycle}} = W_{A-B} + W_{B-C} + W_{C-A} = 0 - 534,57 + 292,75 = -241,82 \text{ J}$ (0,25)

(0,25) $W_{\text{cycle}} < 0$ donc le cycle est moteur

Le sens du parcours des transformations est horaire, le travail est obligatoirement négatif.

Exercice n°3: (7 Points)

Soit la réaction de combustion de l'éthylène suivante à 298K sous une pression de 1 atm



1/ La variation d'enthalpie standard de la réaction à 298 K

On applique la loi de Hess

$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_R^\circ = (2\Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ) - (\Delta H_{f,\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \frac{5}{2}\Delta H_{f,\text{O}_2(\text{g})}^\circ) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_R^\circ = (2 \cdot (-393) - 285) - (226 + \frac{5}{2} \cdot 0) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_R^\circ = -1297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

2/ La chaleur de cette réaction à volume constant ΔU_R°

$$\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n(\text{g})RT \Rightarrow \Delta U_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta n(\text{g})RT \quad (0,5)$$

$$\Delta n(\text{gaz}) = \sum n(\text{produits gazeux}) - \sum n(\text{réactifs gazeux})$$

$$\Delta n = (n_{\text{CO}_2}) - (n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}) \quad (0,25)$$

$$\Delta n = 2 - (\frac{5}{2} + 1) = -1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta nRT = -1297 - (-1,5 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = -1293,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

3/ La variation d'enthalpie de la réaction à 348K

La loi de Kirchhoff

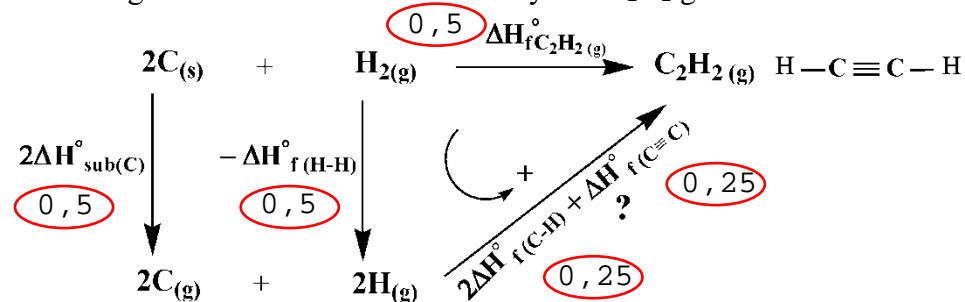
$$\Delta H_{R,T_2}^\circ = \Delta H_{R,T_1}^\circ + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (0,25)$$

ΔC_p° est indépendant de la température

$$\Delta H_{R,T_2}^\circ = \Delta H_{R,T_1}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_{R,T_2}^\circ = -1297 + 32 \cdot 10^{-3} (348 - 298) = -1295,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

4/ L'énergie de liaison C≡C dans l'acétylène C_2H_2 gazeux $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}-\text{H}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{C}-\text{H}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) \quad (0,5)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}-\text{H}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{C}-\text{H}) \quad (0,25)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) = 226 - 2 \cdot (720) - 435 - 2 \cdot (-415) = -819 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

(0,25)

Fin