

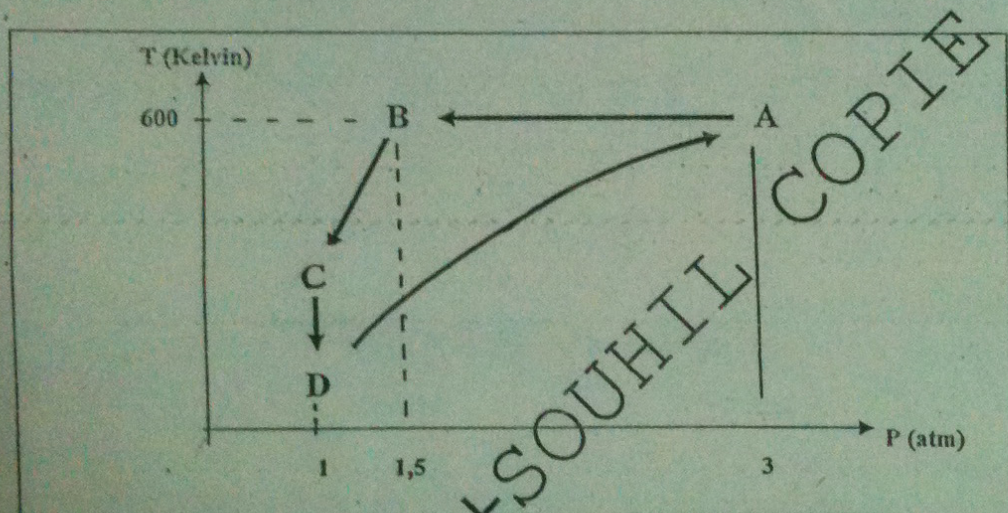
USTHB - Faculté de Chimie - Juin 2011
Première année - Licence ST
Examen Final de Thermodynamique (2° vague)

www.espace-etudiant.net

Exercice 1 : (10 points)

Une masse de 10 grammes d'hélium (gaz monoatomique parfait ; $\gamma = 5/3$) est dans un état thermodynamique initial A.

Le gaz subit quatre transformations réversibles représentées sur le diagramme (T,P) suivant :



- 1- Quelle est la nature et le sens des transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$
- 2- Déterminer (en le justifiant!) la nature et le sens des transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$
- 3- Calculer les coordonnées (P ; V ; T) de chacun des quatre états thermodynamiques.
- 4- En utilisant le Joule comme unité d'énergie, calculer pour le gaz durant chacune des quatre transformations ainsi que le long du cycle : le travail (W) et la chaleur (Q) échangés, les variations d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS).
- 5- Dédurre de vos calculs les fonctions d'état (justifier les réponses).

Données : $R = 0,082 \text{ litre. atm. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 $R = 8,32 \text{ Joule. Kelvin}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$
 Masse atomique de l'hélium = 4

Exercice 2 : (5 points)

A la température $T_0 = 298K$, la combustion de 64 g de méthanol liquide (CH_4O) libère 1452 kJ.

1. Ecrire la réaction de combustion du méthanol à T_0 .
2. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_0 .
3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de formation ΔH_f° du méthanol à T_0 .
4. Ecrire la réaction de combustion du méthanol à $T_1 = 338K$.
5. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction de combustion à T_1 .
6. En déduire la variation d'énergie interne de la réaction de combustion à T_1 .

Données :

Masse molaire de $CH_4O = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température de vaporisation du méthanol liquide (CH_4O) = 338K

Chaleur latente de vaporisation du méthanol : $\Delta H_{\text{vap}} CH_4O (\text{liq}) = 36,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation ΔH_f° à T_0 (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $H_2O (\text{liq}) = -286$ et $CO_2 (\text{g}) = -393$

Capacités calorifiques à pression constante exprimées en $\text{Joules}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Composé	$O_2 (\text{g})$	$CO_2 (\text{g})$	$H_2O (\text{liq})$	$CH_4O (\text{liq})$
C_p	29,3	37,2	75,2	75,8

Exercice 3 : (5 points)

On considère l'équilibre suivant : $CO_2 (\text{gaz}) + C (\text{solide}) \xrightleftharpoons[2]{1} 2 CO (\text{gaz})$

1. Dans quel sens se déplacera cet équilibre si :

- a) On ajoute à la réaction du CO .
- b) On ajoute à la réaction un gaz inerte à pression constante.
- c) On ajoute à la réaction un gaz inerte à volume constant.
- d) On diminue la pression totale.

2. Le mélange initial, constitué de 3 moles de $CO_2 (\text{gaz})$ et de 2 moles de $C (\text{solide})$, est sous une pression totale de 1,5 atm. A l'équilibre thermodynamique, cette pression totale vaut 2,2 atm. Déduire alors la composition du système à l'équilibre.

Exercice 1

1. $A \rightarrow B$: détente isotherme — (0,25)

$B \rightarrow C$: chauffage isochore — (0,25)

$C \rightarrow D$: refroidissement isobare ($T = \frac{P}{nR} V = \text{droite}$) — (0,5)

$D \rightarrow A$: détente adiabatique ($T = \frac{C_V}{C_V - 1} \frac{P}{nR} = \text{courbe}$) — (0,5)

$$n = \frac{6U}{32} = 2 \text{ moles} \quad (0,5)$$

$$P_A = \frac{nRT_A}{V_A} = 2 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = 1 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 3 \text{ atm} \quad (0,25)$$

$$P_C = P_D \text{ et } V_D = V_A \left(\frac{P_A}{P_D} \right)^{1/\gamma} = 17,985 \text{ L} \quad (0,5)$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{nR} = 329 \text{ K} \quad (0,25)$$

4. Transformation $A \rightarrow B$ ($dT=0$)

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -3379,45 \text{ J} \quad (5 \times 0,25)$$

$$Q = -W = +3379,45 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = +11,53 \text{ J K}^{-1}$$

Transformation $B \rightarrow C$: ($dV=0$)

$$W = 0$$

$$\Delta U = nC_V (T_C - T_B) = \left(\frac{nR}{\gamma - 1} \right) (T_C - T_B) = 24377,6 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U = 24377,6 \text{ J} \quad (5 \times 0,25)$$

$$\Delta H = nC_P (T_C - T_B) = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \right) (T_C - T_B) = 34128,6 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B} = 45,70 \text{ J K}^{-1}$$

$\Delta G = \text{entropie libre}$

$$\Delta U = nC_v(T_b - T_c) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_b - T_c) = -22880 \text{ J}$$

$$W = -P_c(V_D - V_C) \times \frac{832}{9082} = 9152 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -32032 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_b - T_c) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_b - T_c) = -32032 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_b}{T_c} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_b}{T_c} = 57,23 \text{ J K}^{-1}$$

5,025

transformation $\lambda \rightarrow A$ ($\Delta Q = 0$)

$$Q = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta U = nC_v(T_A - T_b) = -1497,6 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_p(T_A - T_b) = -2096,6 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = -1497,6 \text{ J}$$

5,025

cycle ABCDA

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$W = 4274,95 \text{ J}$$

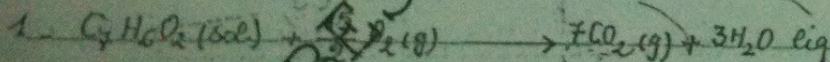
$$Q = -4274,95 \text{ J}$$

0,75

0,75

5 - U, H et S sont des fonctions d'état car... elle ne dépend pas du chemin
Q et W ne sont pas des fct d'état car... elle dépend du chemin initial et final.

Exercice 2



0,5

$$2. n = \frac{2440}{122} = 20 \text{ mole}$$

0,25

$$\Delta U_{comb} = \frac{Q_r}{n} = \frac{-655,5}{0,2} = -3277,5 \text{ kJ/mole}$$

0,25

$$3. [H = U + PV] \Rightarrow [\Delta H = \Delta U + R\Delta n]$$

0,5

$$\text{avec } \Delta n(gaz) = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}$$

0,25

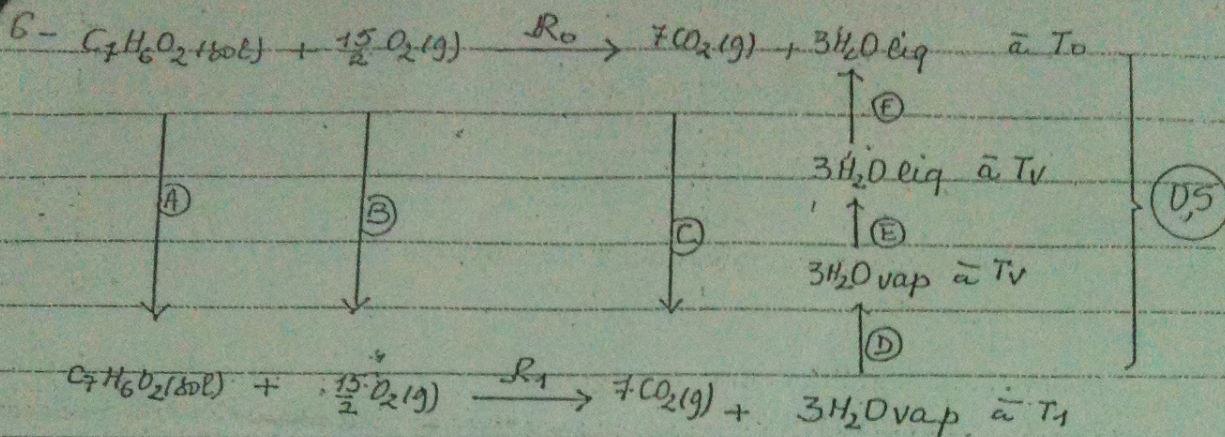
$$\Rightarrow \Delta H_{comb} = -3277,5 - \frac{832 \cdot 293}{2} \cdot 10^{-3} = -3278,74 \text{ kJ/mole}$$

0,25

$$4. \Delta H_r = \Delta H_{comb} = 3\Delta H_f H_2O(l) + 7\Delta H_f CO_2(g) - \frac{15}{2}\Delta H_f O_2(g) - \Delta H_f C_7H_6O_2(l)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f, C_7H_6O_2(l)} = -3 \times 286 - 7 \times 393 + 3278,74 = -330,26 \text{ kJ/mole}$$

0,5



$$\Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \Delta H_R + \Delta H_D + \Delta H_E + \Delta H_F = \Delta H_R$$

$$\text{d'où } \Delta H_R = \Delta H_R - \Delta H_A - \Delta H_B - \Delta H_C - \Delta H_D - \Delta H_E - \Delta H_F$$

avec :

$$\Delta H_R = -3978,74 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_A = 1 \times 148(380 - 298) = 12136 \text{ J}$$

$$\Delta H_B = \frac{15}{2} \times 30,1(380 - 298) = 185115 \text{ J}$$

$$\Delta H_C = 7 \times 44,3(380 - 298) = 25428,2 \text{ J}$$

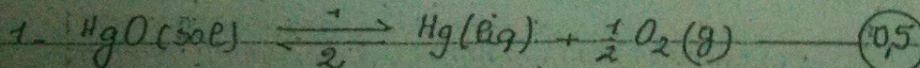
$$\Delta H_D = +3 \times 30,2(380 - 298) = 634,2 \text{ J}$$

$$\Delta H_E = -3 \times 41800 = -125400 \text{ J}$$

$$\Delta H_F = 3 \times 75,2(298 - 373) = -16920 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -3191,86 \text{ kJ/mole}$$

Exercice 3



$$2. \quad K_p = P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT_0}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T_0 \Delta S_R \quad (1)$$

$$= 90710 - 298(107,915) = +58551,33 \text{ J}$$

$$K_p = P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{58551,33}{8,32 \times 298}\right)$$

$$\Rightarrow P_{O_2} \approx 3,07 \times 10^{-21} \text{ atm} \quad (0,5)$$

3. si $T \uparrow$ on favorisera le sens 1 car $\Delta H_R^\circ > 0$ — (0,5)

si $P \uparrow$ " " " " le sens 2 (moins nbre de moles gazeuses) — (0,5)

ajout de $HgO(s)$: aucun effet — (0,25)

ajout de $Hg(lig)$: aucun effet — (0,25)

→ si l'équilibre venait à se déplacer alors la quantité de O_2 et donc sa pression va changer $\Rightarrow K_p$ changera !
ce qui est contradictoire avec la constance de T

BESKRI + SOUHAIT