

Rattrapage de Chimie-2 (ST- 2012/2013)

Exercice 1 (12 points)

Un moteur utilisant une mole de gaz parfait fonctionne en parcourant le cycle suivant :

- Une compression isotherme à $T = 300 \text{ K}$ de l'état "A" : (P_A, V_A, T_A) à l'état "B" : (P_B, V_B, T_B)
- Echauffement isochore de l'état "B" à l'état "C" : (P_C, V_C, T_C)
- Detente adiabatique réversible de l'état "C" à l'état "A".

- Représenter dans un diagramme (P, V) le cycle décrit par une mole de ce gaz.
- Calculer les paramètres de chaque état.
- Calculer le travail reçu par le système et le transfert thermique correspondant dans la transformation $A \rightarrow B$.
- Calculer le transfert thermique dans la transformation $B \rightarrow C$.
- En déduire, selon le premier principe, la valeur algébrique du travail dans la transformation : $C \rightarrow A$.

Données : $\gamma = 1,4$; $V_A = 20 \text{ L}$; $R = 8,314 \text{ J/mol K} = 0,082 \text{ L.atm/mol K}$

Exercice 2 (08 points)

Pour la réaction de synthèse du méthanol gazeux : $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$ on donne à 298 K :

	CO	H ₂	CH ₃ OH
$\Delta H_f^\circ \text{ (KJ/mol)}$	-110,5	?	-201,2

- Quelle est la valeur de $\Delta H_f^\circ \text{ (H}_2\text{)}$?
- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K (ΔH_r°)
- Calculer la chaleur dégagée par la réaction à même température mais à volume constant.

Données : $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

10.1 $n = 1 \text{ mole}$ $\gamma = 1.4$ $V_A = 2V_B$ $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Etat (A) Compression isotherme

$T = \text{cte}$

Etat (B) Echauffement isochore

$V = \text{constant}$

Etat (C)

$P_A = 10^5 \text{ Pa}$

$V_A = ? 24,942 \text{ l} \quad (1/2)$

$T_A = 300 \text{ K}$

$P_B = ? 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (1/2)$

$V_B = ? 12,471 \text{ l} \quad (1/2)$

$T_B = T_A = 300 \text{ K}$

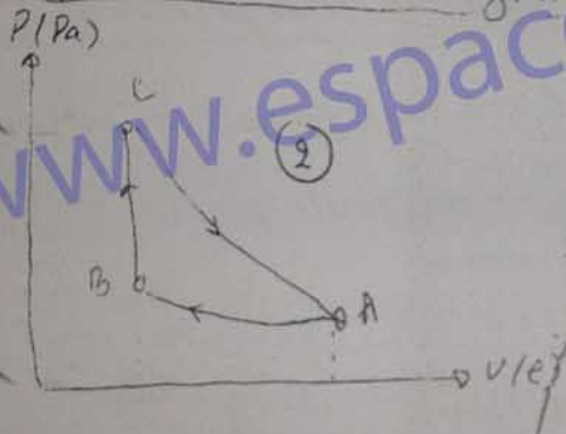
$P_C = ? 2,64 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (1/2)$

$V_C = ? 12,471 \text{ l} \quad (1/2)$

$T_C = ? 396 \text{ K} \quad (1/2)$

détente adiabatique réversible ($Q_{CA} = 0$)

a) Représentation du diagramme $P(V)$ du cycle décrit par 1 mole de gaz



AB = compression isotherme

BC = Echauffement isochore

CA = détente adiabatique

b) Calcul des paramètres de chaque état

Etat (A)

$P_A = 10^5 \text{ Pa}$ $T_A = 300 \text{ K}$

$V_A = ?$ $P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 300}{10^5}$

$V_A = 2494,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 24,942 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 24,942 \text{ l}$

Etat (B)

$T_B = T_A = 300 \text{ K}$

$V_B = ?$ On a $V_A = 2V_B \Rightarrow V_B = \frac{V_A}{2} = \frac{24,942}{2} = 12,471 \text{ l}$

$P_B = ?$ $P_B V_B = nRT_B \Rightarrow P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 300}{12,471 \cdot 10^{-3}}$

$P_B = 200 \cdot 10^3 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Etat (c)

$$V_C = V_B = 12,471 \text{ l}$$

$$P_C = ? \quad P_A V_A^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow P_C = \frac{P_A V_A^\gamma}{V_C^\gamma} = P_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma$$

$$P_C = 10^5 \left(\frac{24,942 \cdot 10^{-3}}{12,471 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,4} = 10^5 \cdot 2^{1,4} = 2,639 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_C \approx 2,64 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_C = ? \quad P_C V_C = n R T_C \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{n R} = \frac{2,64 \cdot 10^5 \cdot 12,471 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8,314}$$

$$T_C = 396 \text{ K}$$

c). Travail reçu par le système dans la transformation A \rightarrow B

La transformation A \rightarrow B est une transformation isotherme :

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0 \quad (\text{loi de Joule})$$

$$\Rightarrow W_{AB} = - Q_{AB} \quad (1)$$

$$\delta W_{AB} = - P dv = - \frac{n R T}{v} dv \Rightarrow W_{AB} = - n R T \int_{V_A}^{V_B} \frac{dv}{v}$$

$$\text{Avec : } W_{AB} = - n R T \ln V_B / V_A = n R T \ln V_A / V_B$$

$$W_{AB} = 1 \cdot 8,314 \cdot 300 \ln 24,942 / 12,471 = 1728,85 \text{ J} \quad (1)$$

• Le transfert thermique correspondant est :

$$W_{AB} = - Q_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = - W_{AB} = - 1728,85 \text{ J} \quad (1)$$



a) valeur de $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)$

A l'état standard, l'enthalpie de formation d'un corps simple est nulle : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$. (2)

b) Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Réactifs}) \quad (1)$$

$$\Delta H_R^\circ(298) = [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] \quad (2)$$

$$\Delta H_R^\circ = -201,2 - (-110,5) = -90,7 \text{ KJ/mol} \quad (3)$$

c) Calcul de la chaleur dégagée par la réaction à la même température mais à volume constant

La relation entre ΔH_R° et ΔU_R° s'écrit :

$$\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n RT \quad (\text{pu } \Delta H_R^\circ = Q_p, \Delta U_R^\circ = Q_v)$$

$$\Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta n RT \Rightarrow Q_v = Q_p - \Delta n RT$$

$$\Delta n = \sum n_i \text{produit(g)} - \sum n_i \text{réactif(g)} = 1 - 1 - 2 = -2 \quad (4)$$

$$\text{Donc : } Q_v = -90,7 \cdot 10^3 - (-2 \cdot 8,314 \cdot 298) = -85,745 \text{ KJ} \quad (5)$$

... transformation $B \rightarrow C$

$$\delta W_{BC} = -P dV \Rightarrow W_{BC} = -P(V_C - V_B) = 0 \quad (V_B = V_C)$$

$$\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC} = Q_{BC} = n C_V dT = n C_V (T_C - T_B) \quad (1/2)$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = 1 \cdot C_V (396 - 300) = 96 C_V \quad C_V = ?$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \quad \text{et} \quad C_P - C_V = R \quad \text{divisons par } C_V$$

$$\frac{C_P}{C_V} - \frac{C_V}{C_V} = \frac{R}{C_V} \quad \text{soit} \quad \gamma - 1 = \frac{R}{C_V} \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1}} \quad (1/2)$$

$$\text{Donc: } Q_{BC} = 96 \cdot \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{96 \cdot 8,314}{1,4 - 1} = 1995,36 \text{ J} \quad (1)$$

e) Deduction selon le premier principe, la valeur algébrique du travail dans la transformation $C \rightarrow A$

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} + Q_{CA}$$

$$Q_{CA} = 0 \quad (\text{adiabatique})$$

$$\text{Donc: } \Delta U_{CA} = W_{CA}$$

Or, selon le premier principe, $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (se conserve)

$$\text{Alors: } \Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{CA} = -\Delta U_{BC} = Q_{BC}$$

$$\text{et } \Delta U_{CA} = W_{CA} = -\Delta U_{BC}$$

$$\text{Soit: } W_{CA} = -\Delta U_{BC} = -Q_{BC} = -1995,36 \text{ J} \quad (1)$$