

1h30 min

Examen de Thermodynamique

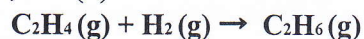
Date : 7 mai 2018

Exercice 1 (5 pts).

On donne dans les conditions standards les réactions de combustion suivante :



1. Déterminer la chaleur standard $\Delta H^{\circ}_{r,298}(4)$ de la réaction suivante :



2. Calculer la chaleur de la formation de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$.

On donne : $\Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 8,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. Déterminer la chaleur de formation de la liaison C-C On donne :

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H-H}) = -104 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta H^{\circ}_{298}(\text{C-H}) = -99,5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \Delta H^{\circ}_{298}(\text{C=C}) = -146,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

4. En chauffe à $T_1 = 330\text{K}$. Calculer la variation d'enthalpie standard molaire de cette réaction à T_1 .

Données :

Composé	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{gaz})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{gaz})$
$C_p(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	12,63	10,31	7

Exercice 2. (5 pts).

Soit une masse de 80g de mélange gazeux d'azote et de méthane, formée de 31,14% en poids d'azote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C .

1. Calculer la pression totale du mélange gazeux.

2. Calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

Données : $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$

Exercice 3 : (10 pts).

Une mole de gaz parfait (monoatomique parfait $\gamma = 5/3$) est soumise à la suite de transformations réversibles désignées par A, B, et C dans la représentation graphique suivante :

1- Quelle est la nature des transformations A_B, B_C et C_A.

2-Quelle est la représentation de ces transformations dans le système d'axes (P,V) ?

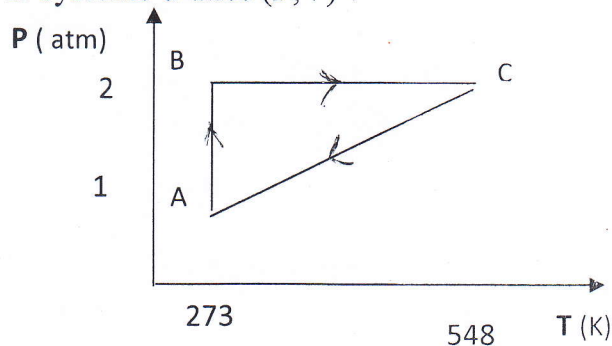
3-Calculer les coordonnées (P, V, T) de chacun des 03 états.

4-En utilisant le joule comme unité d'énergie, calcules pour le gaz durant chacune des 03 transformations ainsi que le long du cycle le travail (W), la chaleur (Q), les variations d'énergies interne (ΔU), l'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS).

5-Déduire de vos calculs les fonctions d'états

(justifier les réponses).

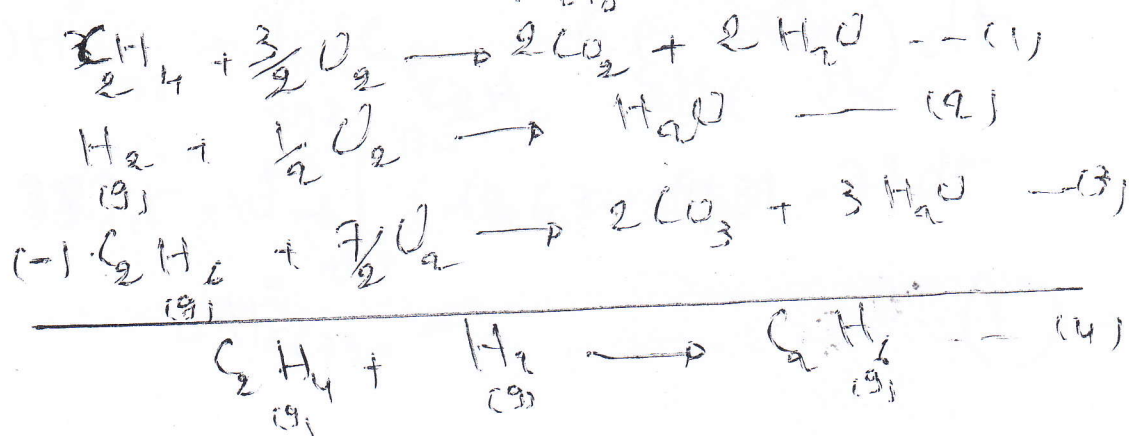
Données : $R=8,32 \text{ J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $R = 0,082 \text{ l.atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$



Correction de Examen Thermodynamique

EX01

Détermination de la chaleur ΔH_r° de la réaction.



$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} + \Delta H_f^{\circ} - \Delta H_r^{\circ} = -338 - 683 + 72,8$$

$$\Delta H_r^{\circ} = -333,1 \text{ K cal} \quad \text{--- (1)}$$

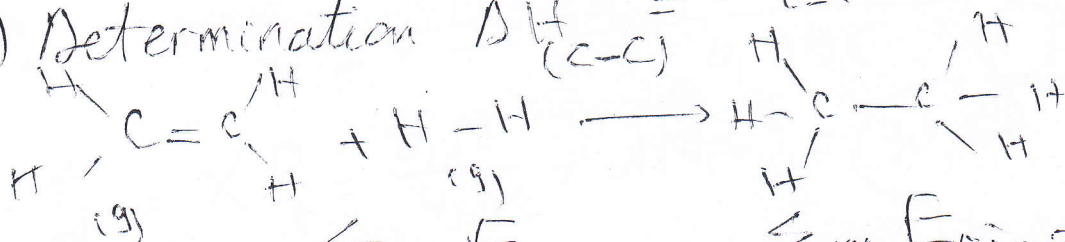
2) Calculer la chaleur de la formation C_2H_6
 Appliquant la loi de Hess

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum n \Delta H_f^{\circ} \text{ Produit} - \sum m \Delta H_f^{\circ} \text{ Réactif}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) = \Delta H_r^{\circ} \Rightarrow \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta H_r^{\circ} - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \quad \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) = -333,1 + 8,04 = -325,1 \text{ K cal/mol} \quad \text{--- (1)}$$

3) Détermination $\Delta H_{c-c}^{\circ} = E_{c-c}$



$$\Delta H_{c-c}^{\circ} = \sum n E_{\text{Produit}} - \sum m E_{\text{Réactif}}$$

$$\Delta H_{c-c}^{\circ} = 6 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} - 4 E_{\text{C-H}} - E_{\text{C=C}} - E_{\text{H-H}} \Rightarrow$$

$$\Delta H_{c-c}^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} + E_{\text{H-H}} + E_{\text{C=C}} - 2 E_{\text{C-H}}$$

$$E_{\text{C-C}} = -384,9 \text{ K cal mol}^{-1} \quad \text{--- (1)}$$

4) Calculez la variation d'enthalpie standard

$$\text{à } T_1 = 330 \text{ K}$$

On applique la loi de Kirchhoff

$$\begin{aligned} \Delta H_r^{\circ}(T_1) &= \Delta H_r^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_r^{\circ}(298) + \int_{298}^{330} (C_p_{\text{H}_2\text{O}} - C_p_{\text{C}_2\text{H}_4} - C_p_{\text{H}_2}) dT \\ &= -327,5 \times 10^3 + \int_{298}^{330} (12,63 - 10,31 - 7) dT \\ \Delta H_r(330) &= \end{aligned}$$

EX02

1. Calculez la pression totale

$$P_t V = n_t RT \Rightarrow P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$n_t = n_{\text{Na}} + n_{\text{CH}_4}$$

$$n_{\text{Na}}: \quad \begin{array}{l} 80 \text{ g} \longrightarrow 100 \\ \quad \quad \quad \longleftarrow 31,44 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{sc} = \frac{80 \times 31,44}{100} = 24,912 \text{ g}$$

$$\text{CH}_4: \quad 80 - 24,912 = 55,088$$

$$n_{\text{Na}} = \frac{24,912}{23} = 0,88 \text{ mol} \quad n_{\text{CH}_4} = \frac{55,088}{16} = 3,44 \text{ mol}$$

$$n_t = 0,88 + 3,44 = 4,32 \text{ mol}$$

$$P_t = \frac{4,32 \times 0,082 \times 423}{0,995} = 150,6 \text{ atm}$$

$$2) \quad P_{\text{Na}} = X P_t = \frac{0,88}{4,32} \times 150,6 = 30,67 \text{ atm} = P_{\text{Na}}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{3,44}{4,32} \times 150,6 = 119,93 \text{ atm} = P_{\text{CH}_4}$$

EXO 3

- 1) A → B transformation isotherme $T = \text{cst } 0,95$
 isobar $P = \text{cst } 0,95$
 B → C " " isochor $P = \frac{nR}{V} T \quad 0,95$
 C → A " " droite $P = \text{cst } T \Rightarrow V = \text{cst}$

3) Les coordonnées (P, V, T) de 3 états

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{0,082 \times 273}{1} = 22,4 \text{ l } 0,95$$

le point (1) (1 - 22,4 - 273)

$$P_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow V_2 = \frac{0,082 \times 548}{2} = 11,4 \text{ l } 0,95$$

le point (2) (2 - 11,4 - 548)

$$P_3 V_3 = nRT_3 \Rightarrow V_3 = \frac{1 \times 0,082 \times 548}{2} = 22,4 \text{ l } 0,95$$

le point (3) (2 - 22,4 - 548)

4) transformation A → B $T = \text{cst}$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{11,4}{22,4} = -0,67$$

$$Q = W = \Delta U \Rightarrow Q = -W = -1534 \text{ J } 0,95$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = -5,77 \text{ J/K } 0,95$$

Transformation B → C $P = \text{cst}$

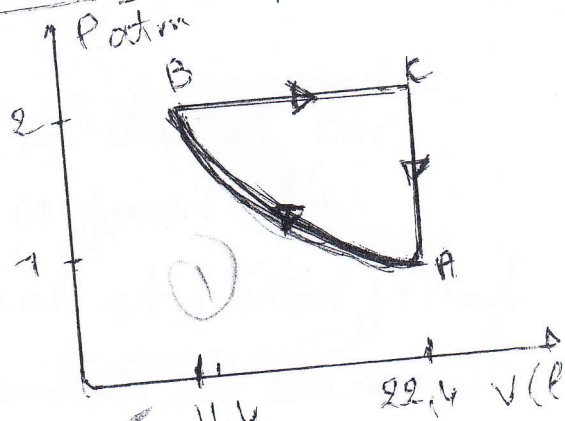
$$\Delta U = nC_v (T_C - T_B) = n \times \frac{R}{\gamma - 1} (T_C - T_B) = 3432 \text{ J } 0,95$$

$$\Delta H = nC_p (T_C - T_B) = n \times \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_C - T_B) = 5720 \text{ J } 0,95$$

$$W = -P_C (V_C - V_B) = -nR (T_C - T_B) = -2288 \text{ J } 0,95$$

$$Q = \Delta U - W = 3432 - (-2288) = 5720 \text{ J } 0,95$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_C}{T_B} = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B} = 1415 \text{ J/K } 0,95$$



Transformation $c \rightarrow H$ $v = \text{sst}$

$$W = 0 \quad 0,95$$

$$\Delta U = n C_v (T_H - T_c) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_H - T_c) = -3432 \text{ J } 0,95$$

$$Q = \Delta U = -3432 \text{ J } 0,95$$

$$\Delta H = n C_p (T_H - T_c) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_H - T_c) = -5720 \text{ J } 0,95$$

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_H}{T_c} = -8,8 \text{ J/K } 0,95$$

Cycle P ABC

$$\Delta U = 0 \quad 0,95 \times 5$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$Q = +754 \text{ J}$$

$$W = -754 \text{ J}$$

5) ΔH , ΔU , ΔS sont des fonctions d'état car elles ne dépendent pas du chemin suivi, elles dépendent de leur état initial et l'état final. Par contre Q et W elles dépendent du chemin suivi, et le cycle vérifie ses $0,95$