

05 / 09 / 2016 Calcul de :  $T$ ,  $T$  et  $V$  du fluide aux points 1, 2, 3 et 4

- Corrigé de l'examen de Peltierage

de Châine 2 -

Exercice N° 1 (0,25)

1)  $PV^\gamma = Cst$  sur l'équation d'une transformation adiabatique reversible d'un gaz parfait (0,25)

(\*) Démonstration :

$$\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W + (\text{1er principe})$$

$$\boxed{\cancel{m c_v dT = -PdV} \quad (0,25)}$$

$$(0,25) \quad \boxed{PV = m R T = P \int (P V)^{\frac{1}{\gamma}} d(\ln RT)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln dT = \frac{V dP + P dV}{R} \quad (0,25)}$$

On remplace (2) dans (1)  $\Rightarrow (c_v + R) P dV + c_v V dP = 0$

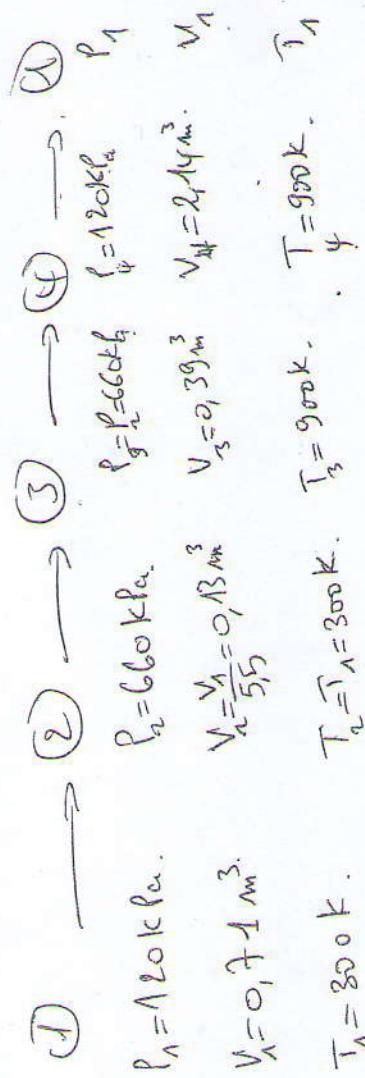
$$c_v + R = C_P \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{C_P}{c_v} P dV + V dP = 0} \quad (0,25)$$

(Intégration de l'équation différentielle).

$$\ln PV^\gamma = C_1 \quad (0,25) \quad PV^\gamma = C_1$$

du cycle :



$$\boxed{V_1 = \frac{V_4}{5,5} = 0,13 \text{ m}^3 \quad (0,25)}$$

$$T_1 = 300 \text{ K} \quad (0,25)$$

$$T_1$$

$$\boxed{V_2 = \frac{V_1}{5,5} = 0,13 \text{ m}^3 \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

$$\boxed{V_3 = \frac{V_4}{5,5} = 0,13 \text{ m}^3 \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

$$\boxed{T_2 = T_3 = 300 \text{ K} \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

$$\boxed{P_2 = \frac{P_1 V_2}{V_1} = 660 \text{ kPa} \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

$$\boxed{P_3 = \frac{P_4 V_3}{V_4} = 660 \text{ kPa} \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

$$\boxed{T_3 = T_4 = 300 \text{ K} \quad (0,25)}$$

$$(0,25)$$

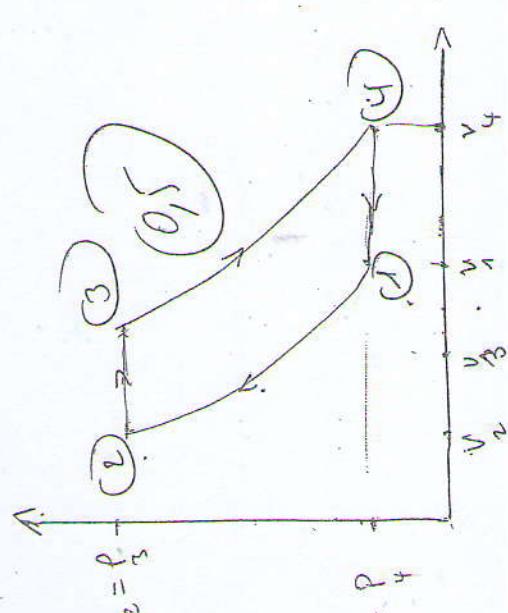
$$\boxed{V = 0,39 \text{ m}^3 \quad (0,25)}$$

$\textcircled{4} \rightarrow \textcircled{5}$

$$V_4 = mRT_4 \Rightarrow V_4 = \frac{mRT_4}{P_4} \quad (0,25)$$

$$V_4 = 2,14 \text{ m}^3$$

Diagramme de Clapeyron.



Calcul des Energies  $Q$ ,  $\omega$ ,  $\Delta U$  et  $\Delta H$ .

Tape 1  $\xrightarrow{\text{notherme}}$   $\textcircled{2}$

$$\begin{aligned} \text{cst} &\Rightarrow Q_{1-2} = -\omega_{1-2} \cdot \Delta U_{1-2} = 0 \quad (0,25) \\ 1-2 &= mRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (0,25) \quad (0,25) \\ &= 143,188 \times 10^3 \quad (0,25) \\ &= 143,188 \times 10^3 \quad (0,25) \end{aligned}$$

\*  $\textcircled{2} \xrightarrow[p=cst]{\text{isobar}} \textcircled{3}$

$$\Delta U = Q + W \quad \omega_{2-3} = - \int P dV = - P \Delta V$$

$$\omega_{2-3} = -171,6 \times 10^3 \quad (0,25)$$

$$P_{2-3} = Q_p = m c_p \Delta T$$

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{R}{\gamma-1} \\ Q_{2-3} &= 601,03 \times 10^3 \quad (0,25) \end{aligned}$$

$$U_{2,3} = m C_V \Delta T$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{P}{\gamma-1} \\ U_{2,3} &= 429,31 \times 10^3 \quad (0,25) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{2-3} = Q_p = 601,03 \times 10^3 \quad (0,25)$$

$\textcircled{3} \xrightarrow[T=cst]{\text{notherme}}$   $\textcircled{4}$

$$\begin{aligned} U &= 0 \\ H_{3-4} &= 0 \end{aligned}$$

$$\omega_{3-4} = \frac{PdV}{mRT \ln \frac{V_4}{V_3}} = \frac{438,411 \text{ J}}{438,411 \times 10^3 \text{ J}} = 1.03$$

$$\omega_{3-4} = -438,411 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{3-4} = 438,411 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \frac{PdV}{P = \text{const.}}$$

$$\omega_{4-1} = PdV = m \frac{RT}{V_1} (T_1 - T_4)$$

$$P_{4-1} = \frac{m Q_{3-4} (T_1 - T_4)}{1.03 \times 10^3 \text{ J}} = \frac{-438,411 \times 10^3 \text{ J}}{1.03 \times 10^3 \text{ J}} = -425,000 \text{ J}$$

$$\omega_{4-1} = Q_{4-1} + \omega_{4-1}$$

$$\omega_{4-1} = -425,000 \text{ J}$$

$$\Delta H_{4-1} = Q_{4-1} = -601,030 \text{ J}$$

$$\omega_{\text{cycle}} = \omega_{1-2} + \omega_{2-3} + \omega_{3-4} + \omega_{4-1}$$

$$\omega_{\text{cycle}} = -295,103 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$(0,25)$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{4-1}$$

$$Q_{\text{cycle}} = 295,103 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = 295,103 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{1-2} + \Delta U_{2-3} + \Delta U_{3-4} + \Delta U_{4-1}$$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-4} + \Delta H_{4-1}$$

$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

$$\delta = \frac{-\omega_{\text{cycle}}}{Q_{\text{heat}}} = \frac{295,103 \times 10^{-3} \text{ J}}{(601,030 + 428,411) \text{ J}} = 0.28 \%$$

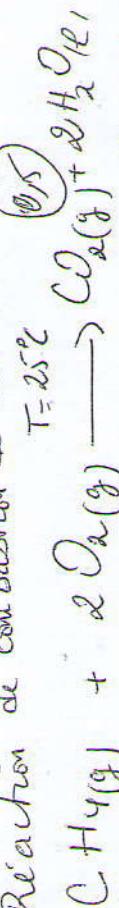
$$\delta = 28 \%$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 69,91 + 213,74 - 2 \cdot 205,14 - 180,$$

$$\boxed{\Delta S^\circ = -244,98 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0,243 \text{ kJ.K}^{-1}} \quad (95)$$

Exercice 2 : (7 pts)

1/ Réaction de combustion de méthane :



2/ Selon la loi de Hess :  $\Delta H_2^\circ = \sum \Delta H_i^\circ (\text{produit}) - \sum \Delta H_j^\circ (\text{réactifs})$

$$\Delta H_R^\circ (T=298K) = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(l)) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4(g)) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2(g))$$

$$\Delta H_R^\circ (298K) = -393,5 + 2 \cdot (-285,83) - (-74,84) - 2 \times 0.$$

$$(6,24)$$

$$\boxed{\Delta H_R^\circ (298K) = -890,35 \text{ kJ}}$$

$\Delta H_R^\circ (298K) < 0 \Rightarrow$  la réaction est exothermique

3/ la chaleur et volume constant :

$$Q_V = Q_P - \Delta(PV) ; \quad PV = nRT \quad (\text{le constituant gazeux soit parfait}).$$

$$\Delta U = \Delta H - RT \Delta n$$

$$\Delta n = 1 - 3 = -2 \text{ moles}$$

$$\Delta U = -890,35 - (-2) \cdot 8,3 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$$

$$\boxed{\Delta U = -885,40 \text{ kJ}} \quad (0,5)$$

4/ Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ \Delta S^\circ &= \sum \Delta S_i^\circ (\text{produit}) - \sum \Delta S_j^\circ (\text{réactifs}) \\ \Delta S^\circ &= 2 \cdot S^\circ (\text{H}_2\text{O}) + S^\circ (\text{CO}_2) - 2 \cdot S^\circ (\text{CH}_4) - S^\circ (\text{O}_2) \end{aligned} \quad (0,5)$$

$$\begin{aligned} \text{Alors : } \Delta G^\circ &= -890,35 - 298 \cdot (-0,243) \\ \boxed{\Delta G^\circ = -817,93 \text{ kJ}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &< 0 \Rightarrow \text{la réaction est spontanée.} \\ \boxed{\Delta G^\circ < 0} \end{aligned} \quad (0,5)$$

5/ dévariation de l'enthalpie à 100°C s'évalue par la

lois de Kirchhoff:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ (373K) &= \int \Delta C_P dT \\ \Delta H^\circ (298K) &= \Delta H^\circ (373K) - \int \Delta C_P dT \\ \boxed{\Delta H^\circ (298K) = -890,35 \text{ kJ}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

$$\Delta H^\circ (373K) = \Delta H^\circ (298K) + \Delta C_P (373-298)$$

$$\Delta C_P = \epsilon_{nC_P} (\text{produit}) - \epsilon_{nC_P} (\text{réactif}) \quad (0,5)$$

$$\Delta C_P = 37,11 + 2 \cdot 75,29 - 35,34 - 2 \cdot 29,36$$

$$\boxed{\Delta C_P = 93,68 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \quad (0,5)$$

$$\Delta H^\circ (373K) = -890,35 + 93,68 \cdot (373-298) \cdot 10^{-3}$$

$$\boxed{\Delta H^\circ (373K) = -883,32 \text{ kJ}} \quad (0,5)$$

(8)

### exercice 3 : (4 pts)

1) Calcul de la température du mélange  $T_m$  (à l'équilibre,

\* la quantité de chaleur reçue par l'eau fraîche est :

$$Q_F = m_F C_p (\bar{T}_m - \bar{T}_F) \quad (1)$$

\* la quantité de chaleur cédée par l'eau chaude est :

$$Q_C = m_C C_p (\bar{T}_m - \bar{T}_C) \quad (2)$$

l'équilibre thermique est atteint à la température  $T_m$ :

$$\Sigma Q = 0 \Rightarrow m_F C_p (\bar{T}_m - \bar{T}_F) + m_C C_p (\bar{T}_m - \bar{T}_C) = 0$$

$$C_p = c_{sL} \quad (3)$$

$$T_m = \frac{m_C \bar{T}_C + m_F \bar{T}_F}{m_C + m_F}$$

$$T_m = \frac{5 \cdot 20 + 5 \cdot 50}{5 + 5} = \boxed{35^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}} \quad (4)$$

2/ Variation d'entropie du mélange:  $\Delta S_m$

$$\Delta S_m = \Delta S_F + \Delta S_C \quad (5)$$

- Variation d'entropie de l'eau froide ( $\Delta S_F$ ):

$$\Delta S_F = \int_{\bar{T}_F}^{\bar{T}_m} \frac{dQ}{T} = \int_{\bar{T}_F}^{\bar{T}_m} \frac{m_F C_p dT}{T} = m_F C_p \ln \frac{\bar{T}_m}{\bar{T}_F} \quad (6)$$

- Variation d'entropie de l'eau chaude ( $\Delta S_C$ ):

$$\Delta S_C = \int_{\bar{T}_C}^{\bar{T}_m} \frac{dQ}{T} = \int_{\bar{T}_C}^{\bar{T}_m} \frac{m_C C_p dT}{T} = m_C C_p \ln \frac{\bar{T}_m}{\bar{T}_C} \quad (7)$$

$$\Delta S_m = m_F C_p \ln \frac{\bar{T}_m}{\bar{T}_F} + m_C C_p \ln \frac{\bar{T}_m}{\bar{T}_C} = 5 \cdot \ln \frac{308}{293} + 5 \cdot \ln \frac{308}{32} \quad (8)$$