



Examen de rattrapage du 2^{ème} semestre
Chimie 2

Exercice 1 (8 pts)

Soit 1 kg d'air (gaz supposé parfait) décrivant un cycle réversible composé de deux transformations adiabatiques et de deux transformations isothermes (diagramme ci-joint).

Calculer le rendement thermodynamique ρ du cycle :

1- En faisant le bilan thermique du cycle

2- A partir des températures T_i et T_s . Vérifier la relation de Clausius : $\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_s}{T_s} = 0$

Données : $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 3 \text{ atm}$, $P_3 = 8 \text{ atm}$, $T_i = 298 \text{ K}$

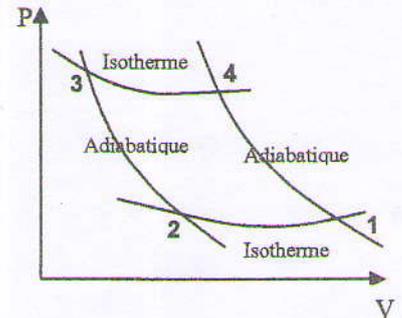
Le rapport des capacités thermiques massiques de l'air : $\gamma = 1,4$

La constante des gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$

La masse molaire de l'air $M = 29 \text{ g/mol}$

T_s = température supérieure (source chaude) Q_s : chaleur supérieure

T_i = température inférieure (source froide) Q_i : chaleur inférieure



Exercice 2 (5 pts)

On fait brûler dans un calorimètre en cuivre 2 g de saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. La masse du calorimètre est 1150 g et celle de l'eau qu'il contient 2200 g.

L'élévation de la température de l'eau est $\Delta T = 3,42 \text{ °C}$

1- Calculer la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une mole de saccharose

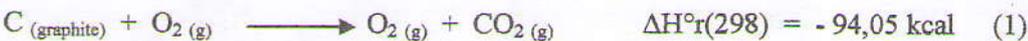
2- Les masses volumiques de la glace et de l'eau à 0 °C sont respectivement 0,9168 et 0,9998 g/ml. Calculer la différence entre ΔH et ΔU lors de la fusion d'une mole de H_2O sous 1 atm.

Données : Chaleur massiques $C(H_2O) = 1 \text{ cal/g.K}$ $C(Cu) = 0,093 \text{ cal/g.K}$

Exercice 3 (7 pts)

L'enthalpie molaire de combustion du méthane (CH_4) à 25 °C et sous une atmosphère est égale à $-212,8 \text{ kcal}$.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes (1) et (2):



1- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux à 25 °C .

2- Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du méthane à 1273 K en utilisant :

- La méthode du cycle.
- La loi de Kirchoff.

Données : En $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les C_p de chaque constituant en supposant qu'ils sont constants dans le domaine de température 298-1273 K.

$$C_p(CH_4, g) = 13,2 \quad C_p(O_2, g) = 7,6 \quad C_p(CO_2, g) = 11,2 \quad C_p(H_2O, g) = 9,2 \quad C_p(H_2O, l) = 18$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide à 373 K est $9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

juin 2014

Correction de l'examen de rattrapage
du 2^e semestre

Exercice n° 1.

1. Rendement thermodynamique du cycle en faisant le bilan thermique

* transformation isotherme 1.2 (T_i)

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0 \Rightarrow Q_{12} = Q_1 = -W_{12} \quad (0,25)$$

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_i}{V} dV = -nRT_i \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT_i \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_i \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (0,5)$$

or $PV = nRT_i = \text{cte}$ (isotherme) $\Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$

d'où $W_{12} = nRT_i \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (0,5)$

donc $Q_{12} = Q_1 = -W_{12} = -nRT_i \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT_i \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1)$

* transformation isotherme 3.4 (T_s)

$$\Delta U_{34} = W_{34} + Q_{34} = 0 \Rightarrow Q_{34} = Q_5 = -W_{34} = nRT_s \ln \frac{P_3}{P_4} \quad (2)$$

* transformation adiabatique 2.3

$$Q_{23} = 0 \text{ on a } T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_3^\gamma P_3^{1-\gamma} \Rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_i}{T_s} = \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (3)$$

* transformation adiabatique 4.1

$$Q_{41} = 0 \text{ on a } T_4^\gamma P_4^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} \Rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_i}{T_s} = \left(\frac{P_4}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (4)$$

Calculons T_s et P₄

$$(3) \Rightarrow T_s = T_i \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \left(\frac{3}{8} \right)^{-0,4/1,4} = 394,4 \text{ K} \quad (0,5)$$

$$(3) \text{ et } (4) \Rightarrow \frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \text{ d'où } P_4 = \frac{P_1 \cdot P_3}{P_2} = \frac{1 \cdot 8}{3} = 2,67 \text{ atm} \quad (0,5)$$

Bilan thermique du cycle

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} \quad (0,25)$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = Q_{12} + Q_{34} = Q_i + Q_s \quad (Q_{23} = Q_{41} = 0) \quad (0,25)$$

$$\text{Le rendement du cycle : } \eta = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{Q_i + Q_s}{Q_s} = 1 + \frac{Q_i}{Q_s} \quad (0,5)$$

Application numérique

$$\text{Nombre de moles } n = \frac{10^3}{29} = 34,48 \text{ moles}$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow Q_i = 34,48 \cdot 8,31 \cdot 298 \ln \frac{1}{3} = -93,81 \text{ KJ} \quad (0,25)$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow Q_s = 34,48 \cdot 8,31 \cdot 394,4 \ln \frac{8}{2,67} = 124 \text{ KJ}$$

$$\text{d'où } \eta = 1 + \frac{Q_i}{Q_s} = 24\% \quad (0,25)$$

2. Rendement thermodynamique du cycle à partir des températures T_i et T_s

$$\text{Comme } \frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_4}{P_3} \quad (0,5)$$

$$\textcircled{1}/\textcircled{2} \Rightarrow \frac{Q_i}{Q_s} = \frac{T_i \ln \frac{P_1}{P_2}}{T_s \ln \frac{P_3}{P_4}} = -\frac{T_i \ln \frac{P_1}{P_2}}{T_s \ln \frac{P_4}{P_3}} = -\frac{T_i}{T_s}$$

$$\text{d'où } \eta = 1 + \frac{Q_i}{Q_s} = 1 - \frac{T_i}{T_s} = 1 - \frac{298}{394,4} = 24\% \quad (0,5)$$

$$\text{On vérifie : } \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_s}{T_s} = -\frac{93,81}{298} + \frac{124}{394,4} = 0$$

(0,5)

III

Exercice n°2.

1. Quantité de chaleur dégagée

$$\begin{aligned}
 Q &= (m_{H_2O} C_{H_2O} + m_{Ca} C_{Ca}) \Delta T && (0,5) \\
 &= (2200 \cdot 1 + 1150 \cdot 0,093) 3,42 \\
 &= 7,89 \text{ Kcal} && (0,5)
 \end{aligned}$$

Par conséquent, 1 mole de saccharose dégage par combustion :

$$Q' = \frac{7,89}{2} \times 342 = 1349 \text{ Kcal} \quad (1)$$

2. $\Delta H - \Delta U = ?$

Nous avons $H = U + PV$ (0,5)

A pression constante : $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ (0,5)

$$\Delta H - \Delta U = P \Delta V$$

Pour 1 mole d'eau (18g), et en appelant V_1 et V_2 les volumes initiales, du liquide et du solide respectivement on a :

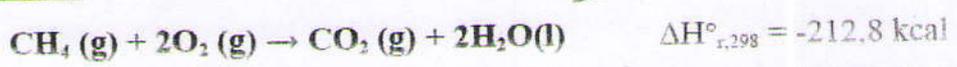
$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{18}{0,9998} - \frac{18}{0,9168} = -1,629 \text{ ml} \quad (1)$$

d'où $\Delta H - \Delta U = -1,63 \cdot 10^{-3} \text{ l. atm}$

(1)

0,5

Corrigé exercice 3



1) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$ (0,5)

On remarque que : $\Delta h_{f,298}^\circ(CO_2, g) = \Delta H_1^\circ$ et $\Delta h_{f,298}^\circ(H_2O, l) = \Delta H_2^\circ$ car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

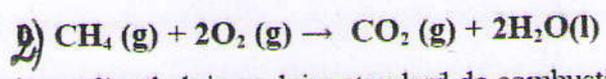
$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ(CO_2, g) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(H_2O, l) - \Delta h_{f,298}^\circ(CH_4, g) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ(O_2, g)$ (0,5)

$\Delta h_{f,298}^\circ(CH_4, g) = \Delta h_{f,298}^\circ(CO_2, g) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(H_2O, l) - \Delta H_{r,298}^\circ$ (0,5)

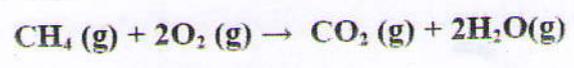
$\Delta h_{f,298}^\circ(CH_4, g) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$\Delta h_{f,298}^\circ(CH_4, g) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$

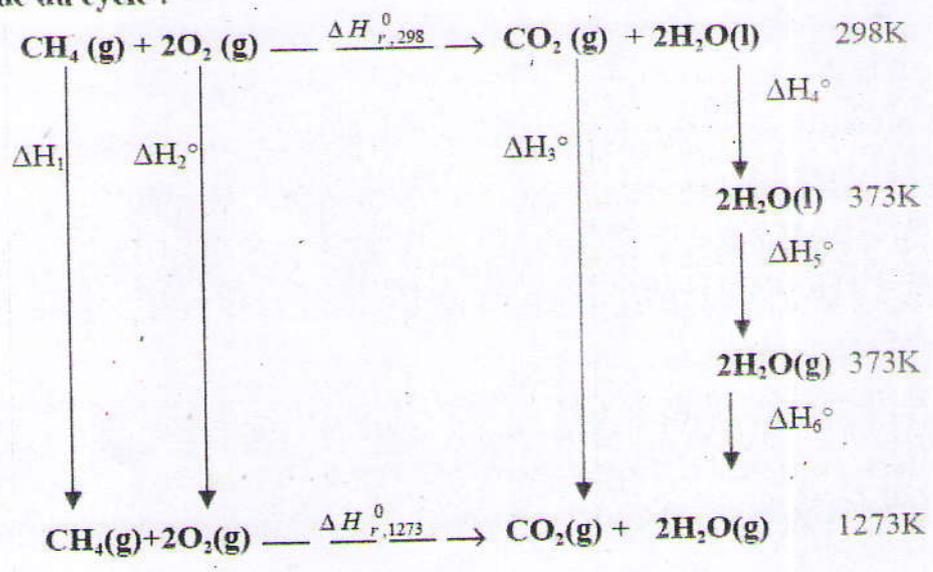
0,5



a) Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



0,5

$$\Sigma \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_{r,1273} - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5 - \Delta H^\circ_6 - \Delta H^\circ_{298} = 0$$

0,5

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{1273} [Cp(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

0,25

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = 28.4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27.69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_3 = \int_{298}^{1273} [Cp(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

0,25

$$\Delta H^\circ_3 = 11.2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10.92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_4 = \int_{298}^{373} [2[Cp(\text{HO}_2, \text{l})]] dT$$

0,25

$$\Delta H^\circ_4 = 2.18 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2.70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H^\circ_5 = 2\Delta h_v(\text{HO}_2, \text{l}) = 2 \cdot 9.7 = 19.40 \text{ kcal.}$$

0,25

$$\Delta H^\circ_6 = \int_{373}^{1273} [2[Cp(\text{HO}_2, \text{g})]] dT$$

0,25

$$\Delta H^\circ_6 = 2.9.2 (1273 - 373) \cdot 10^{-3} = 16.56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190.91 \text{ kcal.}$$

0,25

b)

Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchhoff avec changement de phases :

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = \Delta H^\circ_{r,298} + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h_{vap,373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_p dT$$

0,5

Où $\Delta C_p = \Sigma n_i C_p (\text{produits}) - \Sigma n_j C_p (\text{réactifs})$

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta C'_p = C_p(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - C_p(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 C_p(\text{O}_2(\text{g}))$$

0,5

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H^\circ_{r,1273} = -190.91 \text{ kcal.}$$

0,5

Remarque :

Nous pouvons trouver la même chose en appliquant la loi de Kirchhoff (et non nousen appliquons....)