

EXAMEN DE RATTRAPAGE (L203)

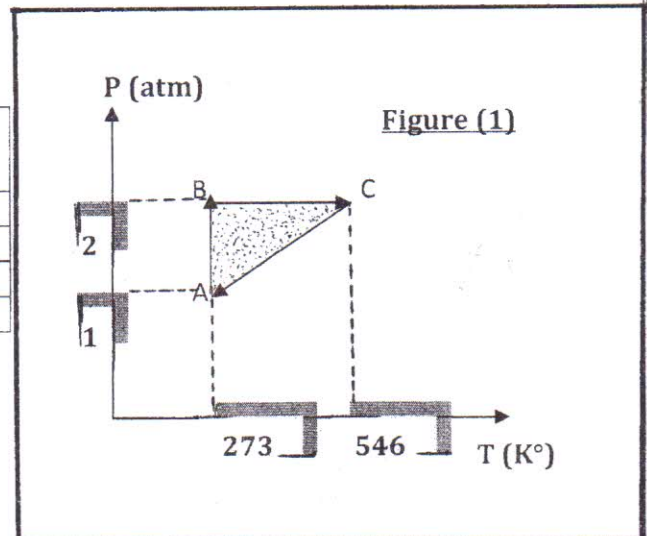
La durée : 1h/30

Exercice N°1 (6points)

On fait subir à **une mole** de gaz parfait trois transformations réversibles (voire la **figure 1**)

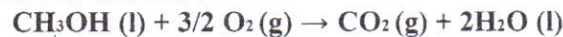
- Représenter ces transformations sur le diagramme $P = f(V)$ (le diagramme de Clapeyron)
- Compléter le tableau suivant :

Transformation	Energie (cal)	(1)	(2)	(3)	cycle
W					
Q			1352.75		
ΔU				-810	
ΔH					



Exercice N°2 (8points)

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température libère **725,2 kJ** selon la réaction suivante :



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide. On donne les enthalpies molaires standards de formations de $\text{H}_2\text{O(l)}$ et de $\text{CO}_2\text{(g)}$.

$$\Delta H_f^{\circ, 298} (\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C .

- Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à $64,5^\circ\text{C}$ et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ, 373} (\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ, 337,5} (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

Elements	$\text{H}_2\text{O (l)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$	$\text{CH}_3\text{OH (l)}$	$\text{CH}_3\text{OH (g)}$	$\text{CO}_2 \text{(g)}$	$\text{O}_2 \text{(g)}$
$C_p \text{ (J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	75.20	38.20	81.60	53.50	36.40	34.70

Exercice N°3 (6points)

Sachant que le rendement d'un cycle thermodynamique est sous la forme suivante : $\eta = 1 - (P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$ où P la pression (avec $P_2 > P_1$) et γ le rapport des capacités calorifique ($\gamma = C_p/C_v$).

En déduire la nature des transformations qui forme le cycle, commenter et justifier votre réponse.

Bon courage

LE CORRIGE TYPE DE L'EXAMEN DE RATRAPAGE L203

Exercice N° 1

Les données : A (1mol, 1atm, V_A, 273K°) ; B (1mol, 2atm, V_B, 273K°) ; C (1mol, 2atm, V_C, 546K°)

V_A = nRT_A/P_A ⇒ V_A = (1mol.0.082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹.273K)/1atm = 22.40 l (0.5)

V_B = nRT_B/P_B ⇒ V_B = (1mol.0.082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹.273K)/2atm = 11.20 l (0.5)

V_C = nRT_C/P_C ⇒ V_C = (1mol.0.082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹.546K)/2atm = 22.40 l (0.5)

Donc les coordonnées des points A, B, C sont :

A (1mol, 1atm, 22.40l, 273K°)

B (1mol, 2atm, 11.20l, 273K°)

C (1mol, 2atm, 22.40l, 546K°)

.....la transformation AB (T. isotherme).....

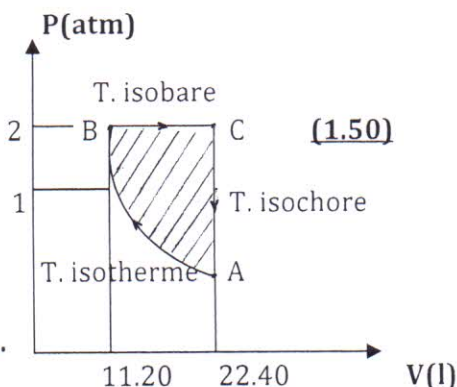
ΔU=ΔH=0 (T=cste ; ΔT=0) (0.25)

Q_{AB} = -W_{AB} = nRT Ln (V_B/V_A) (0.25)

W_{AB} = -1mol.2 cal.mol⁻¹.K⁻¹.273K. Ln(11.20/22.40)

W_{AB} = +378.4583 cal (0.25)

Q_{AB} = -378.4583 cal (0.25)



..... la transformation BC (T. isobare).....

W_{BC} = -P_B(V_C-V_B) = -2atm.(22.40-11.20)l = -22.40 l.atm

W_{BC} = -542.750 cal (0.25)

Q_{BC} = Q_p = ΔH = nC_p.(T_C-T_B) = 1352.750 cal / C_p = 1352.750 / (1mol.(546-273)K) = 4.955 cal/mol.K

C_p - C_v = R ; C_v = C_p - R = 4.955 - 2 = 2.955 cal/mol.K

ΔU = nC_v.(T_C-T_B) = Q_{BC} + W_{BC} = 1352.75 - 542.75 = 810 cal (0.25)

..... la transformation CA (T. isochore) :.....

W_{CA} = 0 (V=cste ; ΔV=0) (0.25)

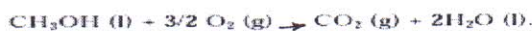
ΔU = nC_v.(T_A-T_C) = Q_{CA} = 1mol.2.955 cal/mol.K.(273-546)K = -810 cal

ΔH = nC_p.(T_A-T_C) = nC_p.(T_A-T_C) = 1mol.4.955 cal/mol.K.(273-546)K = -1352.75 cal (0.25)

Transformation	(1)	(2)	(3)	cycle
Energie (cal)				
W	378	-542.75	0	-164.75
Q	-378	1352.75	-810	+164.75
ΔU	0	810	-810	0
ΔH	0	1352.75	-1352.75	0

(1.00)

Exercice N°2



ΔH_{f,298}^o = -725.2 kJ car la chaleur est libérée (ΔH_{f,298}^o < 0)

1. ΔH_{f,298 K}^o = Σ n_iΔh_{f,298 K}^o (produits) - Σ n_jΔh_{f,298 K}^o (reactifs)

ΔH_{f,298}^o = Δh_{f,298}^o (CO₂, g) + 2 Δh_{f,298}^o (H₂O,l) - Δh_{f,298}^o (CH₃OH,l) - 3/2 Δh_{f,298}^o (O₂,g)

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

Δh_{f,298}^o (CH₃OH,l) = Δh_{f,298}^o (CO₂, g) + 2 Δh_{f,298}^o (H₂O,l) - ΔH_{f,298}^o

Δh_{f,298}^o (CH₃OH,l) = -238.7 kJ.mol⁻¹

2. On appliqué la loi de Kirchoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

1^{er} méthode →

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

ΔH_{f,333}^o = ΔH_{f,298}^o + ∫₂₉₈³³³ ΔC_pdT

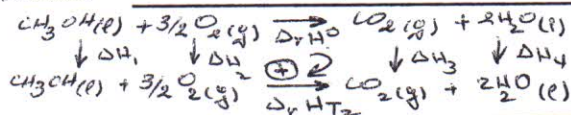
Avec ΔC_p = Σ n_i C_p (produits) - Σ n_j C_p (reactifs)

ΔC_p = C_p (CO₂, g) + 2 C_p (H₂O,l) - C_p (CH₃OH,l) - 3/2 C_p (O₂,g)

On trouve ΔH_{f,333}^o = -723.34kJ

2^{ème} méthode →

On peut trouver le même resultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.



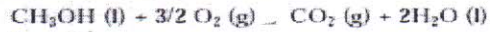
Σ ΔH_i^o = 0
 Δ_rH_{T₂}^o + ΔH₃^o + ΔH₄^o = ΔH₁^o - ΔH₂^o = Δ_rH_{T₁}^o
 Δ_rH_{T₂}^o = -723,34KJ

(0,5)

(0,5)

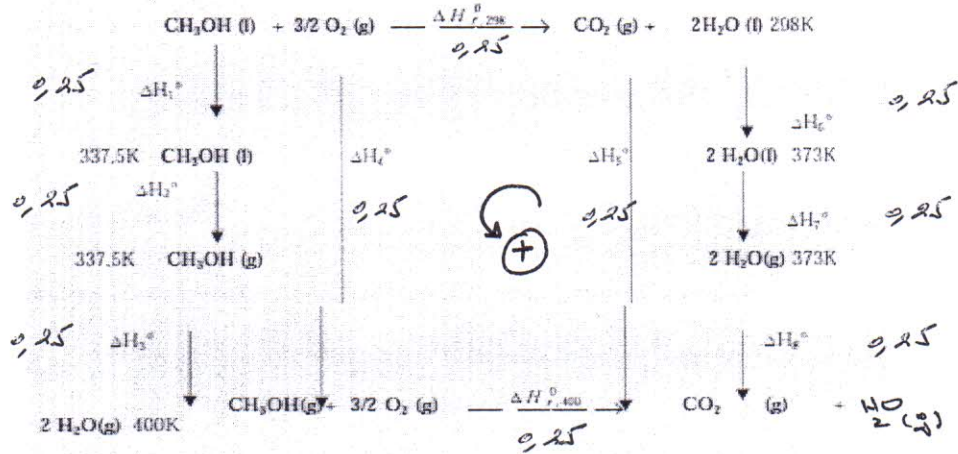
3. L'enthalpie de la réaction à 127°C :

Connaissant $\Delta H_{r, 298K}^{\circ}$ de la réaction :



On calcule $\Delta H_{r, 400K}^{\circ}$.

A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Le méthanol liquide et l'eau changent de phase dans cet intervalle de température.
On forme le cycle suivant :



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

$$\Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} + \Delta H_{400K}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} - \Delta H_7^{\circ} - \Delta H_8^{\circ} = 0$$

$$\Delta H_{r, 400K}^{\circ} = \Delta H_{r, 298}^{\circ} + \Delta H_5^{\circ} + \Delta H_6^{\circ} + \Delta H_7^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

$$\Delta H_1^{\circ} = \int_{298}^{337.5} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) dT$$

$$\Delta H_1^{\circ} = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^{\circ} = n \cdot \Delta h_{\text{vap}, 337,5}^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \quad \Delta H_2^{\circ} = 1,35 \cdot 4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^{\circ} = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) dT \quad \Delta H_3^{\circ} = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

$$\Delta H_4^{\circ} = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(\text{O}_2, \text{g}) dT \quad \Delta H_4^{\circ} = 3/2(34,7)(400 - 298) = 5309,1\text{J}$$

$$\Delta H_5^{\circ} = \int_{298}^{400} C_p(\text{CO}_2, \text{g}) dT \quad \Delta H_5^{\circ} = 36,4 (400 - 298) = 3712,8\text{J}$$

$$\Delta H_6^{\circ} = \int_{298}^{373} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT \quad \Delta H_6^{\circ} = 2 \cdot 75,2 (373 - 298) = 11280\text{J}$$

$$\Delta H_7^{\circ} = 2 \Delta h_{\text{vap}, 373}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \quad \Delta H_7^{\circ} = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000\text{J}$$

$$\Delta H_8^{\circ} = \int_{373}^{400} 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT \quad \Delta H_8^{\circ} = 2 \cdot 38,2 (400 - 373) = 2062,8\text{J}$$

$$\text{On trouve alors } \Delta H_{r, 400}^{\circ} = -667420,45\text{J} = -667,42\text{kJ}$$

Remarque : la notation concernant l'exercice 3 est :

La partie 1 : 1.5 points

La partie 2 : 1 points

La partie 3 : a)- le cycle de Kirchoff 2.5 point

b)- les calculs 3 points

Exercice N°3 d'après la forme donnée $\eta = 1 - (P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$ on suppose que le cycle est formé de deux isobares (l'isobare (I) pour la pression P_1 et l'isobare (II) pour la pression P_2 avec $P_2 > P_1$) séparées par deux adiabatiques.

Le rendement du cycle est donné sous la forme : $\eta = -W_{CYCLE}/Q_{REÇUE}$ ** (0.5)

$\Delta U = W_{CYCLE} + Q_{CYCLE} = 0 \Rightarrow Q_{CYCLE} = -W_{CYCLE}$ (1) $= 1 - (P_2/P_1)^{1-\gamma/\gamma}$ (0.5)

$Q_{CYCLE} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$ / $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$ (transformations adiabatiques).

DONC $Q_{CYCLE} = Q_{BC} + Q_{DA}$ (2) (0.5)

Où $Q_{BC} = nC_p (T_C - T_B)$; $Q_{DA} = nC_p (T_A - T_D)$

$Q_{CYCLE} = nC_p (T_C - T_B) + nC_p (T_A - T_D)$ (3) (0.5)

$Q_{REÇUE} = ?$ On cherche maintenant la quantité de chaleur reçue (Q_{BC} ou bien Q_{DA})

$Q_{BC} = nC_p (T_C - T_B)$ / $T_C = P_2 V_C / nR$ et $T_B = P_2 V_B / nR$; ($V_C > V_B$) donc $(T_C - T_B) > 0$ alors $Q_{BC} > 0$

(0.5)

$Q_{DA} = nC_p (T_A - T_D)$ / $T_D = P_1 V_D / nR$ et $T_A = P_1 V_A / nR$; ($V_D > V_A$) donc $(T_A - T_D) < 0$ alors $Q_{DA} < 0$

Alors

La quantité de chaleur reçue est donc $Q_{BC} = nC_p (T_C - T_B)$ (4) (0.5)

D'après la formule ** nous avons :

$\eta = -W_{CYCLE}/Q_{REÇUE} \Rightarrow \eta = (Q_{BC} + Q_{DA})/Q_{BC} \Rightarrow \eta = 1 + Q_{DA}/Q_{BC} = 1 + nC_p (T_A - T_D) / nC_p (T_C - T_B)$

Donc $\eta = 1 + (T_A - T_D) / (T_C - T_B)$ (5) (0.5)

D'après les relations concernant les transformations adiabatiques :

AB : $(T_A/T_B)^\gamma = (P_2/P_1)^{1-\gamma}$ 6.1 (0.25)

CD : $(T_D/T_C)^\gamma = (P_2/P_1)^{1-\gamma}$ 6.2 (0.25)

Donc $T_A/T_B = T_D/T_C$ (0.5)

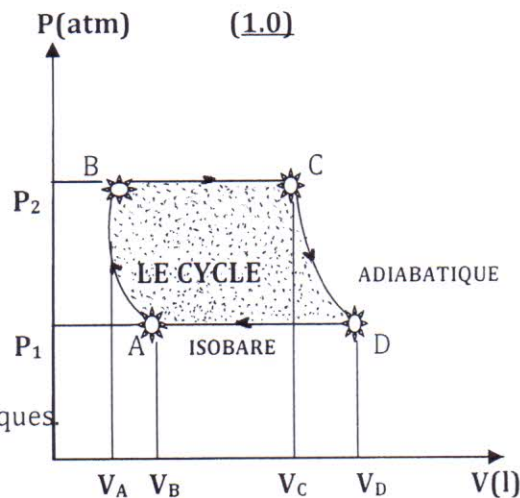
Alors $\eta = 1 + (T_A - T_D) / (T_C - T_B) = 1 + (T_A - (T_A T_C / T_B)) / (T_C - T_B)$
 $= 1 + [(T_A/T_B)(T_B - T_C)] / (T_C - T_B)$ (0.5)
 $= 1 - T_A/T_B$

$\eta = 1 - T_A/T_B$

D'après l'équation 6.1 et 6.2 le rendement devient de la forme :

$\eta = 1 + (P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma} \dots$ *** (0.5)

La forme *** et ** sont les mêmes donc nous avons deux Transformations isobares Séparés par deux transformations adiabatiques.



$\Delta H = 2,046 \text{ mol} \cdot 29,12 \text{ J/mol} \cdot K (298 - 348) K$
 $\Delta H = -2,978976 \text{ kJ}$

transformation isotherme
 Transformation isotherme (T=cte, $\Delta T=0$)
 $\Delta U = \Delta H = 0$

$\Delta U = \Delta H = 0$
 $\Delta U = \Delta H = 0$
 $\Delta U = \Delta H = 0$
 $\Delta U = \Delta H = 0$

Variable P, V, T	ΔU	ΔH
4,25568	0	5,35795
0,85136	-2,97897	-2,97899
0	-2,12784	-2,97899
-4,34137	4,34137	0
0,76144	-0,76144	0

Exercice 12
 des données
 $n = 1 \text{ mole}$
 $\mathcal{P}_2 = 1352,75$
 $\Delta U = -810$

1/ la transformation isotherme (T=cte)
 $\Delta U = \Delta H = 0$ (T=cte, $\Delta T=0$)
 $\mathcal{P}_{AB} = -W_{AB} / W_{AB} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$
 $n_{AB} = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/mol} \cdot K \cdot \ln \frac{298 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}}$
 $n_{AB} = +15,516 \text{ kJ}$

2/ la transformation isobare (P=cte)
 $\Delta U = \Delta H = 0$
 $\mathcal{P}_{AB} = 0$
 $W_{AB} = +378,458 \text{ cal}$
 $W_{AB} = +378,458 \text{ cal}$
 $\Delta U = \Delta H = 0$
 $\Delta U = \Delta H = 0$

Remarque: 1. l. atm $\rightarrow 24,24 \text{ cal}$
 22,4 l. atm $\rightarrow 542,75 \text{ cal}$
 $W_{BC} = -P_B (V_C - V_B) = -2 \text{ atm} (22,4 - 11,2) \text{ l}$
 $W_{BC} = -22,4 \text{ l} \cdot \text{atm} = -542,75 \text{ cal}$
 $W_{BC} = -22,4 \text{ l} \cdot \text{atm} = -542,75 \text{ cal}$
 $\Delta U = W_{BC} + \mathcal{P}_{BC} = -542,75 + 1352,75$
 $\Delta U = +810 \text{ cal}$

$\Delta H = \mathcal{P}_{BC} = \mathcal{P}_P = n \mathcal{P} \Delta T = 1352,75 \text{ cal}$
 donc: $W_{BC} = -542,75 \text{ cal}$, $\Delta U = +810 \text{ cal}$
 $\mathcal{P}_{R,1} = 1352,75 \text{ cal}$; $\Delta H = 1352,75 \text{ cal}$

3/ la transformation isochore (V=cte)
 $W_{CA} = 0$ (V=cte, $\Delta V=0$)
 $\Delta U = -810 \text{ cal} = \mathcal{P}_{CA} = \mathcal{P}_V$
 $\Delta H = n \mathcal{C}_V \Delta T$
 $\mathcal{C}_V = 9 \text{ cal/mol} \cdot K$
 $\mathcal{C}_P - \mathcal{C}_V = R \Rightarrow \mathcal{C}_P = 10 \text{ cal/mol} \cdot K$

donc: $\mathcal{C}_P = R \cdot \mathcal{P}_V / n \Delta T$
 $\mathcal{C}_P = 2 \text{ cal/mol} \cdot K + 810 \text{ cal/mol} \cdot K / 1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}$
 $\mathcal{C}_P = 4,96 \text{ cal/mol} \cdot K$
 $\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot 4,96 \text{ cal/mol} \cdot K (546 - 273)$
 $\Delta H = -1352,75 \text{ cal}$

donc: $W_{CA} = 0 \text{ cal}$, $\Delta U = -810 \text{ cal}$
 $\mathcal{P}_{CA} = -810 \text{ cal}$, $\Delta H = -1352,75$

Transf. Energie	(1)	(2)	(3)	cy
W	+378,458	-542,75	0	-16
Q	+378,458	1352,75	-810	+16
ΔU	0	810	-810	0
ΔH	0	1352,75	-1352,75	0

Remarque: pour le cycle fermé ABCA $\oint_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}}$
 et $\Delta H = \Delta U = 0$

Exercice N° 04

Les données : $\gamma = 1,4$

A) (34 mol, 1 atm, $V_A = ?$, 300 K)

$V_A = \frac{4RT_A}{P_A} \Rightarrow V_A = 836,4 \text{ (L)}$

B) (34 mol, $T_A = T_B = 300 \text{ K}$, $P_B = 3 \text{ atm}$, $V_B = ?$)

$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} = 278,8 \text{ (L)}$

C) (34 mol, 9 atm, $V_C = ?$, $T_C = ?$)

Transf. adiab. $T_C \cdot P_C^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B \cdot P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_C = T_B \left(\frac{P_B}{P_C}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$
 $T_C = 410,62 \text{ K}$

$V_C = \frac{4RT_C}{P_C} = 127,20 \text{ (L)}$

D) ($T_D = 410,62 \text{ K}$, 34 mol, $P_D = ?$, $V_D = ?$)

$T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_A}{T_D}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

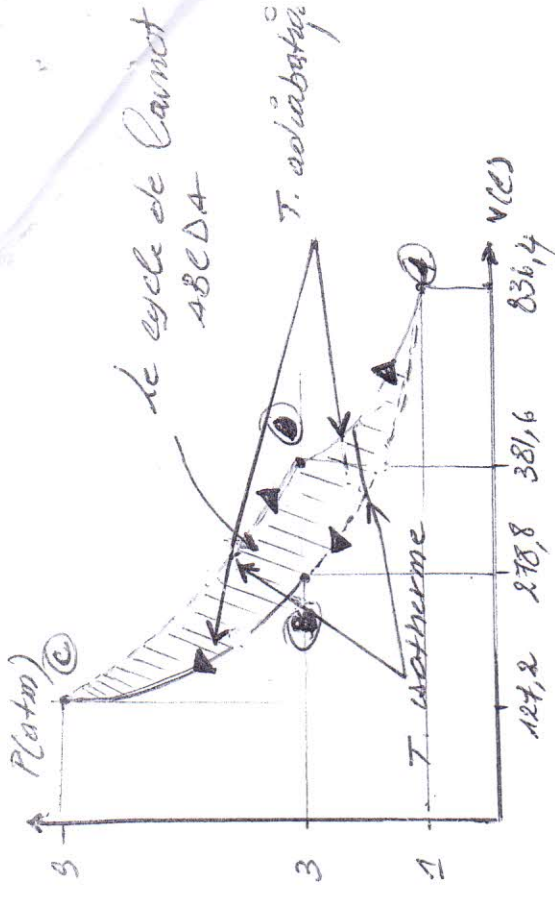
$V_D = 381,6 \text{ (L)}$

$P_D = \frac{4RT_D}{V_D} = 3 \text{ atm}$

* Le Diagramme de Clapeyron (P, V)

A) (34 mol, 300 K, 1 atm, 836,4 L) B) (34 mol, 410,62 K, 3 atm, 127,20 L)

C) (34 mol, 410,62 K, 9 atm, 127,20 L) D) (34 mol, 300 K, 3 atm, 381,6 L)



le rendement du cycle ABCDA.

A - 1^{er} par le 2nd loi thermodynamique du cycle

$\eta = -W_{\text{cycle}} / Q_{\text{reçue}}$

$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$

AB - $\Delta U = 0 \Rightarrow -W_{AB} = Q_{AB} = 4RT_A \ln(V_B/V_A) = -93,105 \text{ kJ}$

BC - T. adiab. : $\Delta U = W_{BC}$, $Q_{BC} = 0$

CD - $\Delta U = 0 \Rightarrow Q_{CD} = -W_{CD} = 4RT_C \ln(V_D/V_C) = 127,436 \text{ kJ}$

DA - T. adiab. $\Rightarrow Q_{DA} = 0$, $\Delta U = W_{DA}$

W_{cycle} = -W_{cycle} car $\Delta U = 0$ cycle
 $Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = -93,105 \text{ kJ} + 0 + 127,436 \text{ kJ} + 0 = 34,331 \text{ kJ}$

$\eta_{MC} = \frac{P_{AB} + P_{ED}}{P_{regue}}$

$P_{AB} < 0$ d'après l'équation (*)

$\eta_{MC} = \frac{P_{regue}}{P_{ED}}$

$\eta = \frac{P_{AB}}{P_{ED}} + 1 = \frac{-93,105 \text{ kJ}}{+127,436 \text{ kJ}}$

$\eta = 9,2634 \quad ; \quad \eta\% = 26,94\%$

B - par les Températures extrêmes du cycle.

de dérivations (*) et (*)

$\eta = 1 + \frac{P_{AB}}{P_{ED}} = 1 + \frac{u_{RTA} \ln \frac{V_A/V_B}{u_{RTE} \ln \frac{V_D/V_C}}{u_{RTE} \ln \frac{V_D/V_C}}{u_{RTE} \ln \frac{V_D/V_C}}}$

$= 1 + \frac{u_{RTA} \ln \frac{P_A/P_B}{u_{RTE} \ln \frac{P_C/P_D}}{u_{RTE} \ln \frac{P_C/P_D}}}{u_{RTE} \ln \frac{P_C/P_D}}{u_{RTE} \ln \frac{P_C/P_D}}$

$= 1 - \frac{T_A/T_C \cdot \ln \frac{P_A/P_B}{\ln \frac{P_C/P_D}}{\ln \frac{P_C/P_D}}}{\ln \frac{P_C/P_D}}{u_{RTE} \ln \frac{P_C/P_D}}$

$= 1 - \frac{T_A/T_C}{410,62} = 1 - \frac{300 \text{ K}}{410,62} = 0,2694$

$\eta\% = 26,94\%$