

EXAMEN N°1

EX01 : (Question de cour) 5point

Démontrez les trois lois de Laplace ($pV^\gamma = \text{cte}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$, $T V^{\gamma-1} = \text{cte}$) pour un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique réversible

EX02(5point) :

Un gaz parfait comprenant n moles est enfermé dans un récipient muni d'un piston mobile. Initialement, le gaz se trouve dans l'état d'équilibre 1, dont les paramètres sont : $P_1 = 10^5 \text{ pa}$, $V_1 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $T_1 = 200\text{K}$. Le rapport de capacité calorifique est $\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{3}{2}$

1/ exprimé C_v et C_p en fonction de n , R et γ

2/ exprimé nR , C_v et C_p en fonction de P_1 , V_1 et T_1 . Calculée C_v et C_p

partant de l'état 1, on fait subir au gaz la suite de transformation réversibles suivantes :

- Une compression isobare qui amène le gaz à un état 2 de volume $V_2 = \frac{V_1}{2}$
 - Une compression adiabatique qui amène le gaz à un état 3 de température $T_3 = 200\text{K}$
 - Une détente isotherme qui ramène le gaz à l'état initial.
- 1) Représenter dans le diagramme de Clapeyron le cycle décrit par le gaz.
 - 2) Déterminer la pression P_2 , la température T_2 , le volume V_3 et la pression P_3 .
 - 3) Déterminer les chaleurs Q_{12} , Q_{23} et Q_{31} échanger par le gaz. en déduire la chaleur Q_{cycle} .
 - 4) Déterminer, sans l'aide du premier principe, les travaux W_{12} , W_{23} , W_{31} effectué par le gaz. En déduire le travail W_{cycle} effectué par le gaz au cour du cycle.
 - 5) Calculer la somme $Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}}$ commenter le résultat obtenu.

EX03(5point) :

Un calorimètre de valeur en eau $\mu = 20\text{g}$ et contenant 300g d'eau est à la température de 15°C . On introduit un bloc de glace à 0°C et pesant 50g dans l'eau du calorimètre.

1) Calculer la température finale du calorimètre.

On donne :

chaleur latente de fusion de la glace à 0°C $L_F = 334 \text{ j} \cdot \text{g}^{-1}$

Capacité thermique de l'eau entre 0°C et 100°C $C_{\text{eau}} = 4,18 \text{ j} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On ajoute de nouveau 50g de glace à 0°C au système précédent (première question).

2) décrire l'état final de système.

EX04(5point) :

On considère la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane :



1) Calculer la variation d'enthalpie standard de cette réaction à 298 K

On donne :

$$\Delta_r H^0_{\text{Combustion}; 298} [C_6 H_6 (L)] = - 3285.4 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta_r H^0_{\text{Combustion}; 298} [C_6 H_{12} (L)] = - 3925 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta_r H^0_{\text{Vaporisation } 298} [H_2 O (L)] = 43.5 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta_f H^0_{298} [H_2 O (g)] = -241.5 \text{ KJ / mo.}$$

EX01 5pts Démonstration des trois lois de Laplace.

① $pV^\gamma = \text{cte}$ d'après la relation $du = d\phi + dw = c_v dT \Rightarrow du = d\phi - p dv = c_v dT$
 $d\phi = c_v dT + p dv \dots \dots \textcircled{1}$ (0,125)

$H = u + pv \Rightarrow dH = du + d(pv) = c_p dT \Rightarrow dH = d\phi + dw + d(pv) = c_p dT$

$d\phi = c_p dT + p dv - p dv - v dp \Rightarrow d\phi = c_p dT - v dp \dots \dots \textcircled{2}$ (0,125)

pour un système adiabatique $d\phi = 0$ donc $c_p dT = -p dv \dots \dots \textcircled{3}$ (0,125)

$\frac{c_p}{c_v} = - \frac{v dp}{p dv} \Rightarrow \gamma \frac{dv}{v} = - \frac{dp}{p}$ par intégration de deux membres (0,125)

$\gamma \int \frac{dv}{v} = - \int \frac{dp}{p} \Rightarrow \gamma \ln v = - \ln p + \text{cte} \Rightarrow \ln v^\gamma + \ln p = \text{cte}$

$\ln v^\gamma p = \ln e^{\text{cte}}$ finalement $pV^\gamma = \text{cte}$ (0,15)

② $T p^{1-\gamma} = \text{cte}$: $H = u + pv \Rightarrow dH = du + d(pv) = c_p dT$ (0,125)

$d\phi = dw + p dv + v dp = c_p dT \Rightarrow d\phi = c_p dT + p dv - p dv + v dp$

$d\phi = c_p dT - v dp$ le système est adiabatique $d\phi = 0$ (0,125)

donc $c_p dT = v dp \dots \dots \textcircled{1}$ est d'après la loi de gaz parfait $pV = nRT$

$c_p dT = nRT \frac{dp}{p} \Rightarrow \frac{c_p}{nR} \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}$ et d'après la relation de Mayer (0,125)

$\frac{c_p}{nR} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1} \int \frac{dT}{T} = \int \frac{dp}{p} \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln T = \ln p + \text{cte} \Rightarrow$ (0,15)

$\ln(T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} p^{-1}) = \text{cte} \Rightarrow T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} p^{-1} = \text{cte}$ finalement $T p^{1-\gamma} = \text{cte}$ (0,125)

③ $T V^{\gamma-1} = \text{cte}$: On a d'après le premier principe de la thermodynamique
 $du = d\phi + dw \Rightarrow d\phi = c_v dT - dw \Rightarrow d\phi = c_v dT + p dv$ système adiabatique
 $d\phi = 0 \Rightarrow c_v dT = -p dv$ et $p = \frac{nRT}{V}$ d'après la Relation de Mayer
 $c_v dT = - \frac{nRT}{V} \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{c_v}{nR} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{1}{\gamma-1} \int \frac{dT}{T} = - \int \frac{dV}{V}$ donc (0,15)

Suite ex 01

$$\frac{1}{\gamma-1} \int \frac{dT}{T} = - \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{1}{\gamma-1} \ln T = - \ln V + \text{cte} \Rightarrow \ln T^{\frac{1}{\gamma-1}} + \ln V = \text{cte}$$

$$\ln(T^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V) = \text{cte} \Rightarrow T^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V = \text{cte}$$

$$(T^{\frac{1}{\gamma-1}} V)^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow \boxed{TV^{\gamma} = \text{cte}}$$

Exo 2 ^{SPT}

① $(C_p, C_v) = f(n, R, \gamma)$ d'après l'équation de Mayer $C_p - C_v = nR$
 $C_p/C_v = \gamma$

donc $\boxed{C_v = \frac{nR}{\gamma-1} ; C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}}$

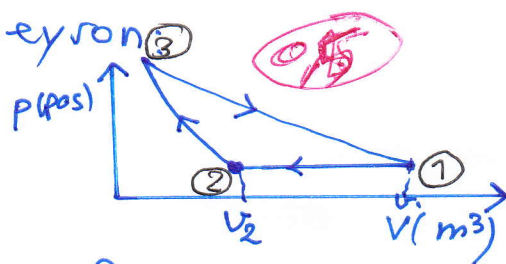
② $(nR, C_v, C_p) = f(p_1, V_1, T_1)$ d'après l'équation de Mayer

$$C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \Rightarrow p_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow nR = \frac{p_1 V_1}{T_1} \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{p_1 V_1}{T_1(\gamma-1)}} \quad \text{J/K}$$

de la même manière $\boxed{C_p = \frac{\gamma p_1 V_1}{T_1(\gamma-1)}} \quad \text{J/K}$

II ① Représentation graphique de Clapeyron

- compression isobare avec $V_2 = V_1/2$
- compression adiabatique $T_3 = 200\text{K}$
- détente isotherme qui ramène le gaz à l'état initial



② Calcul la pression P_2 Transformation isobare $p = \text{cte}$ donc $\boxed{P_2 = P_1 = 10^5 \text{ Pa}}$

→ la température T_2 On a $p_1 V_1 = nRT_1 ; p_2 V_2 = nRT_2 \Rightarrow \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1}{V_2} = 2 \Rightarrow \boxed{T_2 = 2T_1}$

→ le volume V_3 : Transformation adiabatique Réversible
 $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_3} \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow \boxed{V_3 = 3,125 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$

→ Calcul P_3 Transformation isotherme

Suite exo 2

Calcul P_3 + transformation isotherme entre ③ → ① $P_3 V_3 = nRT_3$
 $P_1 V_1 = nRT_1$
 $\Rightarrow P_3 = \frac{P_1 V_1}{V_3} \Rightarrow \boxed{P_3 = 8 \cdot 10^5 \text{ pas}}$ (0,25)

③ Calcul de la chaleur $\Phi_{1.2}, \Phi_{2.3}, \Phi_{3.1}$

$\Phi_{1.2} = C_p dT$ parce que C_p dans ~~cette~~ cette cas ~~en~~ en J/K
 $\Phi_{1.2} = \frac{\gamma P_1 V_1}{(\gamma-1)T_1} (T_2 - T_1) = 37,5 (100 - 200) = \boxed{-3750 \text{ J}}$ (0,25)

$\Phi_{2.3} = 0$ + transformation adiabatique (0,25)

($\Phi_{3.1} = ?$) : on a $d\Phi_{3.1} = du - dw \Rightarrow \checkmark dT + p dv = d\Phi_{3.1}$ (0,25)

$\Phi_{3.1} = \int_{V_3}^{V_1} p dv = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} \Rightarrow \boxed{\Phi_{3.1} = 5198,6 \text{ J}}$ (0,25)

④ $\Phi_{\text{cycle}} = \Phi_{12} + \Phi_{23} + \Phi_{31} = \boxed{1448,6 \text{ J}}$ (0,25)
 Calcule $w_{12}, w_{2.3}, w_{3.1}$ sans l'aide de premier principe
 بدون ايد من المبدأ الأول
 في الديناميكا الحرارية

$\rightarrow w_{12} = -P_1(V_2 - V_1)$ + transformation isobare $\boxed{w_{1.2} = 1250 \text{ J}}$ (0,25)

$\rightarrow w_{2.3} = - \int_{V_2}^{V_3} p dv = - \int_{V_2}^{V_3} \frac{-cte}{V^\gamma} = -cte \int_{V_2}^{V_3} \gamma' dv$ car $pV^\gamma = cte$
 $= -cte \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_2}^{V_3} \text{ et } P_3 V_3^\gamma = cte \text{ donc } w_{2.3} = -P_3 V_3^\gamma \left[\frac{V_3^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} - \frac{V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]$

$= - \frac{P_3 V_3^\gamma V_3^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} + \frac{P_3 V_3^\gamma V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}$

$= \frac{-P_3 V_3}{-\gamma+1} + \frac{(P_3 V_3^\gamma) V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} = \frac{P_3 V_3}{\gamma-1} - \frac{P_2 V_2}{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{w_{2.3} = \frac{P_3 V_3 - P_2 V_2}{\gamma-1}}$ (0,5)

Suite exo 2

$$w_{3.1} = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} \text{ (transformation isotherme)}$$

$$w_{31} = -5198.6 \text{ J}$$

donc

$$w_{\text{cycle}} = -1448.6 \text{ J}$$

0,25

0,125

7°/ $w_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 = \Delta U.$ ~~donc~~ $\Rightarrow$ ~~la fonction d'état~~

$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ donc ΔU est une fonction d'état

0,125

Exo 3 5pt

① calcul la température final T_f du calorimètre + eau)

la glace va fondre en prenant la chaleur au système (calorimètre + eau) qui va se refroidir; la question est savoir si toute la glace peut être fondue.

→ la chaleur nécessaire pour fondre la glace est

$$Q_L = m L_f = 50 \times 334 = 16700 \text{ J}$$

→ chaleur que peut fournir le système (calorim + eau) si le refroidissement pour suit jusqu'à 0°

$$Q_2 = \sum |(m_i c_i) \Delta T| = |(300 + 20)(4,18)(0 - 15)| = 20064 \text{ J}$$

Comme $Q_2 < Q_L$ la glace aura tout à fait fondue avant que l'ensemble (calorimètre + eau) n'atteigne la température de 0° , soit la température final T_f

le bilan thermique s'écrit en appelant m_1 la masse de la glace donc $(m_{\text{eau}} + M)(T_f - T_{i(\text{eau})}) + m_1 L_f + m_1 c_{\text{eau}}(T_f - 0) = 0$

$$\text{donc } (300 + 20)(4,18)(T_f - 15) + 50 \times 334 + 50 \times 4,18(T_f - 0) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = 2,17^\circ \text{C}$$

Suite exo3

② pour fondre les 10 g de glace ajoutée il faudrait une quantité de chaleur $Q_1 = 16700 \text{ J}$ (voir première question)
 la masse totale est $m = 370 \text{ g}$ Cette masse en se refroidissement de $2,7^\circ \text{C}$ à 0°C fournir une quantité de chaleur $Q_3 = m c_{\text{eau}} (t_2 - t_1)$
 $= 370 \times 4,18 (2,17 - 0) = 3356,1 \text{ J}$

est Comme $Q_3 < Q_L$ il n'y aura pas assez de chaleur pour fondre de nouveau morceau de glace ajoutée. Ainsi il restera de la glace non fondue
 Soit x la quantité de glace fondue le bilan thermique s'écrit comme suite :

$$m c_{\text{eau}} (2,17 - 0) + x L_f = 0 \Rightarrow x = 10 \text{ g (glace fondue)}$$

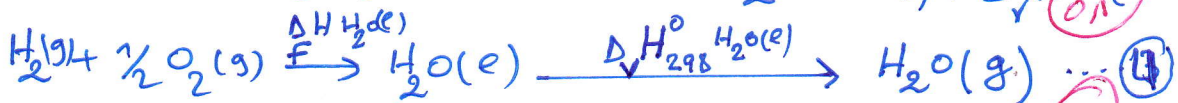
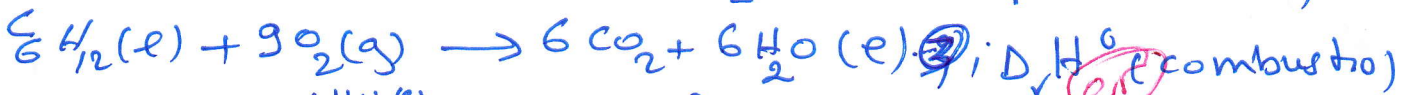
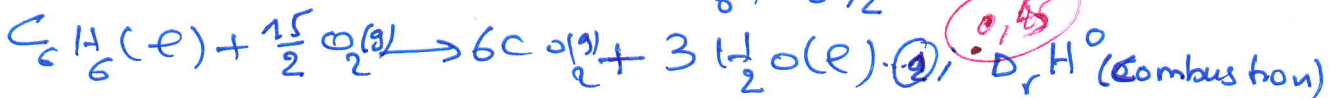
donc reste 40 g de glace non fondue à 0°C

EX04: spt

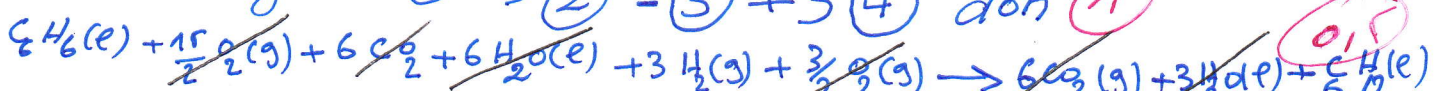
① calcule la variation d'enthalpie standard de la réaction d'hydrogénation de C_6H_6 .
 Réaction d'hydrogénation de C_6H_6 .



② Réaction de Combustion C_6H_6 , C_6H_{12}



La réaction global ① = ② - ③ + 3 ④ don ①



donc $\Delta_r H^\circ (\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = \Delta_f H^\circ_{\text{combust}} \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) - \Delta_f H^\circ_{\text{combust}} \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + (3 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 9\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 avec: ~~avec:~~

Suite ex 04

avec : $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(l) = \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(g) - \Delta_v H^\circ \text{H}_2\text{O}(l)$

donc : $\Delta_r H^\circ \text{C}_2\text{H}_6(l) = \Delta_r H^\circ \text{C}_2\text{H}_6(l) - \Delta_{\text{comb}} H^\circ \text{C}_2\text{H}_6(l) + 3 \left(\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(g) - \Delta_v H^\circ \text{H}_2\text{O}(l) \right)$

AN $\Delta_r H^\circ \text{C}_2\text{H}_6(l) = -3285,4 + 3925 + 3(-241,5 - 43,5)$
 $= -215,4 \text{ kJ/mole}$
