

## THERMODYNAMIQUE – Evaluation de fin de semestre durée : 3 heures

Tout document est interdit. Les calculatrices sont autorisées

Les réponses doivent être justifiées.

Les résultats seront donnés avec le nombre de chiffres significatifs appropriés

### Données pour l'ensemble des exercices :

On considérera les gaz comme parfaits - Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Composition molaire de l'air : 20 %  $\text{O}_2$ , 80 %  $\text{N}_2$

Chaleur latente de fusion de l'eau sous la pression atmosphérique :  $\Delta_{fus}H = 334 \text{ J.g}^{-1}$

### **Exercice I : Thermochimie ( $\approx 8 \text{ pts}/40$ )**

#### Données de l'exercice I :

	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{SO}_2 (\text{g})$	$\text{SO}_3 (\text{g})$	$\text{N}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{s})$
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{kJ.mol}^{-1})$		- 297	- 396			
$C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	29,4	39,9	50,7	29,1	75,3	33,6

On considère la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre gazeux  $\text{SO}_2(\text{g})$  en trioxyde de soufre gazeux  $\text{SO}_3(\text{g})$  par le dioxygène de l'air,  $\text{O}_2(\text{g})$ .

**1.a)** Ecrire l'équation de la réaction.

**1.b)** Calculer à  $T = 298 \text{ K}$ , l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$  de la réaction et préciser explicitement son unité.

**1.c)** La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.

**2.a)** Calculer à  $T = 700 \text{ K}$ , l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{700\text{K}}$  de la réaction définie à la question **1**).

**2.b)** Comparer  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}}$  et  $\Delta_r H^\circ_{700\text{K}}$ , quelle remarque peut-on faire ?

**3)** Dans une enceinte adiabatique, dont la pression est constante (1 bar), on introduit, à 700 K, 10 moles de  $\text{SO}_2(\text{g})$  et 50 moles d'air.

**3.a)** Après avoir établi un tableau d'avancement détaillé, donner la composition du mélange après réaction, en nombre de moles.

**3.b)** Déterminer la température finale du système, dans cette enceinte adiabatique.

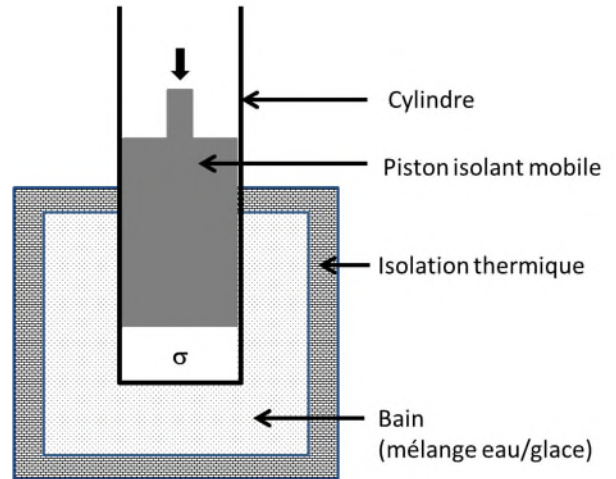
## Exercice II : Transformations d'un gaz parfait monoatomique (*≈16 pts/40*)

### Données de l'exercice II :

Pour un gaz parfait monoatomique :  $\overline{C_V} = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{C_P} = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\gamma = 5/3$

On rappelle que  $\overline{C_V} = \frac{R}{\gamma-1}$  et  $\overline{C_P} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

Un **système  $\sigma$**  est constitué de  $n = 0,5$  mole de **gaz parfait monoatomique** placé dans un cylindre fermé par un piston. Le cylindre est plongé dans un bain (mélange d'eau liquide et de glace à l'équilibre thermique à 273 K). Le cylindre est constitué d'un matériau bon conducteur de la chaleur. Le piston (glissement sans frottement) est lui parfaitement isolant. L'ensemble (cylindre + bain) est isolé thermiquement et peut être considéré comme un système évoluant de manière adiabatique.



### 1) Etat initial

Le piston est positionné tel que le volume du système  $\sigma$  est  $V_A = 10 \text{ L}$  à  $T_A = 273 \text{ K}$  (Etat A). Exprimer  $P_A$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $V_A$  et  $T_A$ . Calculer en pascals la pression  $P_A$  du gaz.

### 2) Transformation de l'état A à l'état B

Par une détente **isotherme réversible** on déplace le piston pour augmenter le volume du gaz de  $V_A$  à  $V_B = 2V_A$  (Etat B).

**2.a)** Exprimer  $P_B$  en fonction de  $V_B$ ,  $V_A$  et  $P_A$ . Calculer la pression  $P_B$  en pascals.

**2.b)** Exprimer  $W_{AB}$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $V_A$ ,  $T_A$  et  $V_B$ . Calculer en joules le travail  $W_{AB}$  échangé par le gaz.

**2.c)** Calculer en joules la chaleur échangée  $Q_{AB}$  par le gaz.

**2.d)** Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{AB}^\sigma$  et d'enthalpie  $\Delta H_{AB}^\sigma$  du gaz. Calculer la variation d'entropie du bain  $\Delta S_{AB}^{bain}$ . Calculer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S_{AB}'$ .

**2.e)** En utilisant l'enthalpie de fusion massique de l'eau, calculer en grammes  $m_{AB}$  la masse de glace formée ou fondue à la fin de la transformation de l'état A vers l'état B.

### 3) Transformation de l'état B à l'état C

Par une compression **adiabatique irréversible** en exerçant une pression extérieure  $P_{ext} = cte$ , on déplace le piston jusqu'à l'état C où le gaz occupe à nouveau le volume  $V_A$  sous la pression  $P_C = P_{ext}$  avec une température  $T_C$ .

**3.a)** Calculer en joules la chaleur échangée  $Q_{BC}$  par le gaz au cours de la transformation de l'état B à l'état C.

**3.b)** A l'aide de deux expressions du travail, démontrer que  $T_C = 3T_B$ .

**3.c)** Calculer  $T_C$  et  $P_C$ .

**3.d)** Calculer en joules le travail  $W_{BC}$  échangé par le gaz au cours de la transformation de l'état B à l'état C.

**3.e)** Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{BC}^\sigma$  et d'enthalpie  $\Delta H_{BC}^\sigma$  du gaz. Calculer la variation d'entropie du bain  $\Delta S_{BC}^{bain}$ . Calculer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S_{BC}'$ .

#### 4) Transformation de l'état C à l'état A

On laisse le gaz reprendre la température d'équilibre à  $T_A = 273\text{K}$  en maintenant son **volume constant** à  $V_A$  (Etat A).

**4.a)** Calculer en joules le travail  $W_{CA}$  échangé par le gaz au cours de la transformation de l'état C à l'état A.

**4.b)** Calculer en joules la chaleur échangée  $Q_{CA}$  par le gaz au cours de la transformation de l'état C à l'état A.

**4.c)** En utilisant l'enthalpie de fusion massique de l'eau, calculer en grammes  $m_{CA}$  la masse de glace formée ou fondue à la fin de la transformation de l'état C vers l'état A.

**4.d)** Calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{CA}^\sigma$  et d'enthalpie  $\Delta H_{CA}^\sigma$  du gaz. Calculer la variation d'entropie du bain  $\Delta S_{CA}^{bain}$ . Calculer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S'_{CA}$ .

#### 5) Etude du cycle

**5.a)** Déterminer en joules le travail échangé  $W_{cycle}$  par le gaz au cours du cycle ABCA.

**5.b)** Déterminer en joules la chaleur échangée  $Q_{cycle}$  par le gaz au cours du cycle ABCA.

**5.c)** Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_{cycle}^\sigma$  et d'enthalpie  $\Delta H_{cycle}^\sigma$  du gaz au cours du cycle ABCA.

**5.d)** Exprimer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S'_{cycle}$  en fonction de  $m_{AB}$ ,  $m_{CA}$ ,  $\Delta_{fus}H$  et  $T_A$  au cours du cycle ABCA. Calculer  $\Delta S'_{cycle}$ .

### Exercice III : Etude du corps pur ( $\approx 8 \text{ pts}/40$ )

#### A – Etude des équilibres liquide-gaz et solide-gaz du naphtalène au voisinage du point triple

Données pour le naphtalène : formule  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , masse molaire  $128 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les masses volumiques du naphtalène solide et du naphtalène liquide seront supposées constantes et respectivement égales à  $\rho_{sol} = 1,061 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{liq} = 0,977 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Les pressions de vapeur saturante en présence du liquide ou du solide, exprimées en Pa, obéissent aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{C}_{10}\text{H}_{8,\text{liq}} &\rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{8,\text{gaz}} & \ln(p_{\text{vap}}) &= -5566,2/T + 22,66 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{8,\text{sol}} &\rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{8,\text{gaz}} & \ln(p_{\text{sub}}) &= -7718,8/T + 28,75 \end{aligned}$$

**1)** Déterminer les coordonnées du point triple.

**2)** Déterminer, après avoir rappelé les hypothèses faites pour intégrer l'équation de Clapeyron conduisant aux expressions ci-dessus, les enthalpies molaires  $\Delta_{vap}\bar{H}$  et  $\Delta_{sub}\bar{H}$  (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ), au voisinage du point triple.

**3)** En déduire l'enthalpie molaire de fusion du naphtalène au point triple (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ).

**4)** Calculer la pente de la courbe de fusion au point triple (en  $\text{Pa.K}^{-1}$  puis en  $\text{atm.K}^{-1}$ ). Qu'en concluez-vous sur l'évolution de la température de fusion en fonction de la pression ?

#### B-Questions de cours

Etablir, pour un système de composition constante, la relation  $dG = VdP - SdT$ . En déduire l'expression donnant la variation de l'enthalpie libre d'un gaz parfait avec la pression à  $T$  constante.

*Application numérique* : Calculer la variation de l'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait de 1 à 5 bar à  $T = 298 \text{ K}$ .

## Exercice IV : Etude d'un congélateur ( $\approx 8 \text{ pts}/40$ )

Un congélateur fonctionne avec un compresseur d'une puissance mécanique  $P_C = 150 \text{ Watts}$ . Il se trouve dans une pièce ( $\sigma_{C1}$ ) à la température  $T_{C1} = 293 \text{ K}$ . Une régulation permet de régler la température du compartiment le plus froid ( $\sigma_{C2}$ ) à la valeur  $T_{C2} = 255 \text{ K}$  lorsque le congélateur est en régime permanent, à l'équilibre thermodynamique.

Pour l'eau, utiliser les données thermodynamiques de l'exercice I.

**1)** On considère d'abord que le congélateur fonctionne réversiblement et échange de l'énergie avec les deux systèmes extérieurs, pièce ( $\sigma_{C1}$ ) et compartiment froid ( $\sigma_{C2}$ ), considérés comme des thermostats aux températures  $T_{C1}$  et  $T_{C2}$ . Les énergies mises en jeu seront notées :  $W_C$ ,  $Q_{C1}$ ,  $Q_{C2}$ .

**1.a)** Etablir le schéma thermodynamique du congélateur, en faisant apparaître clairement les grandeurs de travail et de chaleur échangées entre les différents systèmes (préciser leur signe et le sens des échanges).

**1.b)** En explicitant très précisément la démarche mise en œuvre, montrer que le coefficient de performance du congélateur s'exprime selon :  $CoP_{C-rév} = \frac{T_{C2}}{T_{C1} - T_{C2}}$  en condition de fonctionnement réversible. Calculer sa valeur numérique.

**2)** On admettra dans la suite de cet exercice que le congélateur fonctionne irréversiblement. On place dans le congélateur 1 kg d'eau initialement à 293 K.

**2.a)** Calculer la quantité de chaleur mis en jeu pour faire passer l'eau de 293 K à 255 K.

**2.b)** Sachant que l'eau met 20 minutes pour atteindre 255 K, calculer  $W_C$  et en déduire la valeur du coefficient de performance réel du congélateur  $CoP_{C-réel}$ .

**2.c)** En déduire le rendement thermodynamique du congélateur  $r_C = CoP_{C-réel} / CoP_{C-rév}$ .

**3)** Le congélateur est maintenant combiné à un réfrigérateur dont le moteur a une puissance électrique  $P_F = 250 \text{ W}$  avec un rendement thermodynamique  $r_F = CoP_{F-réel} / CoP_{F-rév} = 0,35$ . L'ensemble est placé dans la pièce à 293 K ( $T_{F1}$ ), la source chaude du congélateur étant maintenant l'intérieur du réfrigérateur réglé à 277K ( $T_{F2} = T'_{C1}$ ).

**3.a)** Représenter le nouveau schéma thermodynamique de l'installation « combiné réfrigérateur congélateur ». On notera les énergies mises en jeu  $Q_{F1}$ ,  $Q_{F2}$  et  $W_F$  pour le réfrigérateur et  $Q'_{C1}$ ,  $Q'_{C2}$  et  $W'_C$  pour le congélateur.

**3.b)** Calculer les nouveaux coefficients de performance réversible  $CoP'_{C-rév}$  et réel  $CoP'_{C-réel}$  du congélateur sachant que le rendement thermodynamique  $r_C$  du congélateur reste inchangé ( $r_C = 0,37$ ). Commenter le résultat.