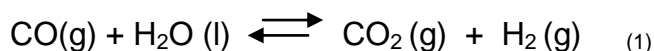


THERMODYNAMIQUE – Test n°2
Durée : 2h
Formulaire fourni avec le sujet + toutes calculatrices non connectées autorisées.
Exercice 1 : Thermochimie (1h, ~10 points)
A : Equilibre de conversion

Le dihydrogène peut être obtenu selon la réaction suivante :



- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_f \bar{H}_1^0$ de la réaction (1) en kJ.mol^{-1} à 298K
- L'équilibre (1) est réalisé à 800K sous 1 bar à partir d'un mélange gazeux de n moles de CO et de n moles de H_2O . On constate après réaction qu'il reste 30% de la quantité initiale des réactifs CO et H_2O .
 - Présenter sous forme d'un tableau, pour le mélange gazeux avant réaction et à l'équilibre, le bilan matière en nombre de moles en fonction de n et sa composition en fraction molaire.
 - Dans le même tableau, présenter en bar les pressions partielles à l'équilibre de chaque constituant.

B : Epuration

Une usine de production de zinc rejette un mélange gazeux à 298K et sous 1 bar dont la composition molaire est reportée dans le tableau ci-dessous. Pour respecter les normes environnementales et pour ne pas rejeter directement ce gaz dans l'atmosphère, ce mélange gazeux est brûlé dans une chaudière ici en présence d'air dans les proportions stœchiométriques. Après la combustion, tous les produits sont gazeux.

Nature du gaz	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
% molaire	22	11	1	66

- Ecrire les réactions de combustion et calculer les enthalpies standards à 298 K de combustion en kJ.mol^{-1} de H_2 notée $\Delta_f \bar{H}_2^0$ et celle de CO notée $\Delta_f \bar{H}_3^0$.
- La combustion du mélange gazeux se déroule, à pression atmosphérique, dans un réacteur supposé adiabatique dont la capacité thermique et celles de ses accessoires sont négligeables.
On suppose que dans le mélange gazeux, seuls les gaz CO et H_2 sont des combustibles. Le dioxygène juste nécessaire à la combustion est apporté par l'air de composition (20% O_2 , 80% N_2) à 298 K sous 1 bar.
 - Présenter sous forme d'un tableau pour le mélange gazeux avant et après réaction le bilan matière.
 - Déterminer la température adiabatique de flamme (en K) atteinte dans le réacteur.

Données :

	CO (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	N ₂ (g)	H ₂ O (l)
$\Delta_f \bar{H}_{298}^0$ (kJ.mol^{-1})	-110	-394	-242	0	
\bar{C}_P^0 ($\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)		44	30	28	
$\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{298}^0$ (kJ.mol^{-1})					44

 $\Delta_f \bar{H}_{298}^0$: enthalpie standard de formation molaire

 \bar{C}_P^0 : capacité thermique molaire standard à pression constante.

 $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{298}^0$ (kJ.mol^{-1}) : enthalpie standard de vaporisation de l'eau liquide à 298 K

Exercice 2 : Transformations d'un gaz parfait (1h, ~10 points)

Le gaz étudié est considéré comme suivant le comportement d'un gaz parfait. On rappelle l'expression du coefficient $\gamma = \overline{C}_P / \overline{C}_V$: avec \overline{C}_P et \overline{C}_V les capacités thermiques molaires respectivement à pression et volume constant.

1. Démontrer les expressions respectives de \overline{C}_P et \overline{C}_V en fonction des deux seuls paramètres γ et R , constante des gaz parfaits.
2. Pour une transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait, établir, en la démontrant rigoureusement, la relation entre T , V et γ puis en déduire la relation entre P , V et γ .
3. On considère un système σ fermé constitué de n moles de gaz supposé parfait dans les différents états d'équilibre suivants:

Etat A (P_A, V_A, T_A), Etat B (P_B, V_B, T_B), Etat C (P_C, V_C, T_C), Etat D (P_D, V_D, T_D), Etat E (P_E, V_E, T_E)

Toutes les expressions devront être démontrées rigoureusement à partir des définitions de bases (Cf. formulaire).

Il est conseillé de tracer au fur et à mesure le diagramme de Clapeyron (question f)

- a) Par une transformation isotherme quasi-statique le gaz passe de l'état A à l'état B où son volume a doublé. En fonction des seules variables (n , R et T_A) exprimer le travail W_{AB} et chaleur Q_{AB} échangés par le gaz, puis la variation d'entropie du gaz, notée $(\Delta S_\sigma)_{AB}$, et de l'univers, $(\Delta S_u)_{AB}$, au cours de cette transformation.

Bonus : Comment procéder de façon pratique pour qu'une transformation puisse être considérée comme isotherme quasi-statique ?

- b) Par une transformation adiabatique réversible le gaz passe de l'état A à l'état C où son volume a doublé. Puis par une transformation réversible le gaz passe de l'état C à l'état B (état défini question a). Quel est le nom de la transformation C vers B. En fonction des seules variables (n , \overline{C}_V , T_A et T_C) exprimer les travaux (W_{AC} et W_{CB}) et les chaleurs échangées (Q_{AC} et Q_{CB}) par le gaz pour chacune de ces deux transformations, puis la variation d'entropie du gaz et de l'univers pour chacune de ces deux transformations, respectivement $(\Delta S_\sigma)_{AC}$, $(\Delta S_u)_{AC}$ et $(\Delta S_\sigma)_{CB}$, $(\Delta S_u)_{CB}$.

- c) Par une transformation adiabatique irréversible le gaz passe de l'état A à l'état D où son volume a doublé. En fonction des seules variables (n , R , \overline{C}_V , T_A et T_D) exprimer le travail W_{AD} et la chaleur Q_{AD} échangés par le gaz, puis la variation d'entropie du gaz $(\Delta S_\sigma)_{AD}$ et de l'univers $(\Delta S_u)_{AD}$ au cours de cette transformation.

- d) Par une transformation isobare réversible le gaz passe de l'état A à l'état E où son volume a doublé. En fonction des seules variables (n , R , \overline{C}_P , \overline{C}_V , T_A et T_E) exprimer le travail W_{AE}^{rev} et la chaleur Q_{AE}^{rev} échangés par le gaz, puis la variation d'entropie du gaz $(\Delta S_\sigma)_{AE}^{rev}$ et de l'univers $(\Delta S_u)_{AE}^{rev}$ au cours de cette transformation.

- e) Par une transformation monobare irréversible contre une pression extérieure $P_E = P_A$ constante le gaz passe de l'état A à l'état E où son volume a doublé. En fonction des seules variables (n , R , \overline{C}_P , \overline{C}_V , T_A et T_E) exprimer le travail W_{AE}^{irr} et la chaleur échangés Q_{AE}^{irr} par le gaz, puis la variation d'entropie du gaz $(\Delta S_\sigma)_{AE}^{irr}$ et de l'univers $(\Delta S_u)_{AE}^{irr}$ au cours de cette transformation. On supposera la température du milieu extérieur constante et égale à T_E .

- f) Positionner schématiquement sur un diagramme de Clapeyron tous les états de A à E et représenter les transformations. La position du point D devra être justifiée.