

Formation Initiale Aux Métiers de l'Ingénieurs
EFS Thermodynamique 2019

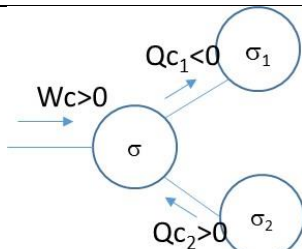
Remarque générale sur les CS : les précisions dans le corrigé "accepter n CS", veulent simplement dire qu'avec les données de l'énoncé, n CS sont acceptables. Pour l'exo 2, vu que l'on donnait 0,5 moles (1 seul CS) on pourrait même accepter 1 seul CS partout (mais il est peu probable que des étudiants l'appliquent). L'idée est de sanctionner si systématiquement il y a de trop nombreux CS donnés au regard des données de l'énoncé. Mettre tous les points si le résultat est juste, mais mettre une annotation dans la marge, puis sanctionner globalement entre 0,5 et 1 point sur 40 si trop d'erreurs de CS émaillent la copie.

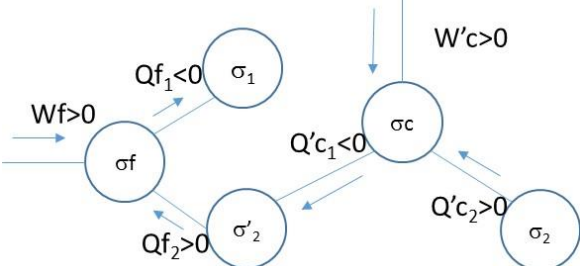
	Exercice I : Thermochimie					8 pts
1.a	$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ ou $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + 2 \text{N}_2(\text{g})$					0.5
1.b	$\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{\text{SO}_3}^0 - \Delta_f H_{\text{SO}_2}^0$ AN : $-99,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (-198 kJ.mol^{-1} si réaction écrite pour une mole de O_2)					0.5 0.5
1.c	- Réaction exothermique car $\Delta H_{298\text{K}}^0 < 0$					0.5
2.a	$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ à 700K : $\Delta_r H_{700\text{K}}^0$					1
2.b	Refroidissement à $P = \text{cst}$ \downarrow \uparrow Chauffage à $P = \text{cst}$ $\overline{Q}_{\text{ref}} = \overline{\Delta H}_{\text{ref}}$ $\overline{Q}_{\text{ch}} = \overline{\Delta H}_{\text{ch}}$					
	$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ à 298K : $\Delta_r H_{298\text{K}}^0$ <i>mettre le point si le cycle n'est pas tracé mais résultat juste</i>					
	$\overline{\Delta H}_{\text{ref}} = [\nu_{\text{SO}_2} C_p(\text{SO}_2) + \nu_{\text{O}_2} C_p(\text{O}_2)] \times (T_{298} - T_{700}) = -21,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$					
	$\overline{\Delta H}_{\text{ch}} = \nu_{\text{SO}_3} C_p(\text{SO}_3) \times (T_{700} - T_{298}) = +20,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$					
	$\Delta_r H_{700}^0 = \overline{\Delta H}_{\text{ref}} + \Delta_r H_{700}^0 + \overline{\Delta H}_{\text{ch}} = -101 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou -201 kJ.mol^{-1} par mole de O_2					0.25 0.25
	L'enthalpie de réaction est dans ce cas peu sensible à la température					0.5 0.5
3.a		SO2	O2	SO3	N2	2
	initial	10	10	0	40	(-0,25 par
	final	0	5	10	40	erreur)
	Et $\xi_{\text{max}} = 10$					Non noté
3.b	Système adiabatique : $\xi_{\text{max}} \times \Delta_r H_{700}^0 + [n_{\text{SO}_3} C_p(\text{SO}_3) + n_{\text{O}_2} C_p(\text{O}_2) + n_{\text{N}_2} C_p(\text{N}_2)] \times \Delta T = 0$ $\Delta T = -\xi_{\text{max}} \times \Delta_r H_{700}^0 / [n_{\text{SO}_3} C_p(\text{SO}_3) + n_{\text{O}_2} C_p(\text{O}_2) + n_{\text{N}_2} C_p(\text{N}_2)] = 550\text{K}$ Et $T_{\text{final}} = 1250\text{K}$ accepter un calcul avec $\Delta_r H_{298}^0$					0.5 pour $\times \xi_{\text{max}}$ 0.5 pour bilan 0.5

Exercice II - Transformations d'un gaz parfait	17,25
<i>Dans la question 2c), pour les étudiants Projet, compter juste si uniquement mentionné Isotherme pour justifier $\Delta U = 0$. En effet, on a considéré que $\Delta U \sim C^* \Delta T$ pour les phases condensées. En revanche, pour les étudiants Hors projet, les deux justifications GP+Isotherme sont attendues. Sanctionner la non justification des expressions $\Delta U = n C_v^* \Delta T$ et $\Delta H = n C_p^* \Delta T$ pour un GP, seulement la première fois où le calcul est demandé.</i>	
1) $P_A = nRT_A/V_A = 1,13 \times 10^5 \text{ Pa}$ (accepter 2CS)	0.5
2a) $P_A V_A = nRT = P_B V_B$ $P_B = P_A V_A/V_B = 5,67 \times 10^4 \text{ Pa}$ (accepter 2CS)	0.5
2b) $W_{AB}^\sigma = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P dV$ (car rév) $= -nRT \ln V_B/V_A = -786 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.5+0.25
2c) $\Delta U_{AB} = W_{AB}^\sigma + Q_{AB}^\sigma = 0$ (isotherme+GP) $Q_{AB}^\sigma = +786 \text{ J}$ (0 si non justifié correctement)	0.5

2d) $\Delta S_{AB}^{\sigma} = Q_{AB}^{\sigma}/T = 786/273 = 2,88 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS) $\Delta H_{AB}^{\sigma} = 0 \text{ J}$ car GP et transformation isotherme (0 si non justifié correctement) $\Delta S_{AB}^{bain} = Q_{AB}^{bain}/T_{bain} = -Q_{AB}^{\sigma}/273 = -2,88 \text{ J.K}^{-1}$ $\Delta S'_{AB} = 0$ (en accord avec transformation réversible)	0,5 0,5 0,5 0,5
2e) $Q_{AB}^{\sigma} > 0$: de la glace s'est formée et $m_{AB} = -Q_{AB}^{\sigma}/L_f = 786/334 = 2,35 \text{ g}$ (accepter 2CS)	3*0.25
3a) Adiabatique : $Q_{BC}^{irr} = 0 \text{ J}$	0.25
3b) $dU_{BC} = \delta Q_{BC}^{irr} + \delta W_{BC}^{irr} = \delta W_{BC}^{irr}$ $n C_v dT = -P_{ext} dV = -P_C dV$ $n C_v (T_C - T_B) = -P_C (V_C - V_B) = -P_C (V_A - 2V_A) = +P_C V_A = nRT_C$ $C_v = R/(\gamma - 1) = 3R/2$ $n (3R/2) (T_C - T_B) = nRT_C \rightarrow T_C = 3 T_B = 3 T_A$ 3c) $T_C = 3 T_B = 3 T_A = 819 \text{ K}$ $P_C = nRT_C/V_C = 3P_A = 3,39 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (accepter 2CS)	1 divisible 0,25 0.25
3d) $W_{BC}^{irr} = -\int P_{ext} dV = \Delta U_{BC} = n C_v (T_C - T_B) \rightarrow W_{BC}^{irr} = 3,41 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	2*0.25
3e) $dU = \delta W_{BC}^{irr} + \delta Q_{BC}^{irr} = \delta W_{BC}^{rev} + \delta Q_{BC}^{rev}$ car U fonction d'état $= -PdV + TdS$ donc : $dS_{BC}^{\sigma} = \frac{\delta Q_{BC}^{rev}}{T} = (n C_v dT + PdV)/T = n C_v dT/T + (PdV/T)$ <i>Ou choix d'un chemin réversible</i> $\Delta S_{BC}^{\sigma} = \int_{T_b}^{T_c} (n C_v/T) dT + \int_{V_b}^{V_c} (nR/V) dV$ $\Delta S_{BC}^{\sigma} = n C_v \ln(T_C/T_B) + nR \ln(V_C/V_B) = n C_v \ln(3) + nR \ln(1/2) = 3,99 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS)	1 0.5
$\Delta H_{BC}^{\sigma} = n C_p (T_C - T_B)$ (car GP) $= n C_p \cdot 2T_A$ $\Delta H_{BC}^{\sigma} = 5,68 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.5 0.25
$\Delta S_{BC}^{bain} = Q_{BC}^{bain}/T_{bain} = -0/273 = -0 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS) $\Delta S'_{BC} = 3,99 \text{ J.K}^{-1}$ (>0, en accord avec irréversible) (accepter 2CS)	0.25 0.25
4a) $\delta W_{CA} = -P dV$ avec $dV=0$ $W_{CA} = 0 \text{ J}$	0.25
4b) $\delta Q_{CA} = dU_{CA} = n C_v dT$ pour un gaz parfait $Q_{CA} = n C_v (T_A - T_C) = -n C_v \cdot 2T_A = -3,41 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.5 0.25
4c) $Q_{CA}^{\sigma} < 0$: de la glace a fondu et $m_{CA} = -Q_{CA}/L_f = 3,41 \cdot 10^3/334 = 10,2 \text{ g}$ (accepter 2CS)	3*0.25
4d) A volume constant $\delta Q = dU = \delta Q^{rev}$ donc $dS_{CA}^{\sigma} = \delta Q^{rev}/T = (n C_v dT)/T$ $\Delta S_{CA}^{\sigma} = \int_{T_c}^{T_a} (n C_v/T) dT = n C_v \ln(T_A/T_C) = -n C_v \ln(3) = -6,87 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS)	3*0.25 0.25
$\Delta H_{CA}^{\sigma} = n C_p (T_A - T_C)$ (car GP) $= -n C_p \cdot 2T_A$ $\Delta H_{CA}^{\sigma} = -5,68 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.5 0.25
$\Delta S_{CA}^{bain} = Q_{CA}^{bain}/T_{bain} = -Q_{CA}^{\sigma}/T_{bain} = -(-3,41 \cdot 10^3)/273 = 12,5 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS) $\Delta S'_{CA} = 5,63 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS)	0.5 0.25
5a) $W_{total} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -786 + 3,41 \cdot 10^3 + 0 = 2,62 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.25+ 0.25
5b) $Q_{total} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = 786 + 0 - 3,41 \cdot 10^3 = -2,62 \cdot 10^3 \text{ J}$ (accepter 2CS)	0.25+ 0.25
5c) $\Delta S_{total}^{\sigma} = \Delta S_{AB}^{\sigma} + \Delta S_{BC}^{\sigma} + \Delta S_{CA}^{\sigma} = 2,88 + 3,99 - 6,87 = 0 \text{ J.K}^{-1}$ (en accord avec cycle) $\Delta H_{total}^{\sigma} = 0 \text{ J}$ (en accord avec cycle) <i>mettre tous les points si réponses données sans détail calcul mais justifiées par cycles</i>	0.5 0.5
5d) $\Delta S'_{total} = \Delta S_{total}^{\sigma} + \Delta S_{total}^{bain} = 0 + (-m_{AB} L_f)/T_A + m_{CA} L_f/T_A$ $= (-2,35 + 10,2) \times 334/273 = 9,60 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS) Ou $\Delta S'_{total} = 0 + (-Q_{total}/T_{bain}) = 0 + (2,62 \cdot 10^3/273) = 9,60 \text{ J.K}^{-1}$ (accepter 2CS)	0.5 0.5

	Exercice III : Etude du corps pur-le naphtalène	7,25
A-1)	Au point triple: $\ln p_{\text{vap}} = \ln p_{\text{sub}} = -5566.2/T_{\text{tr}} + 22.66 = -7718.8/T_{\text{tr}} + 28.75$ $T_{\text{tr}} = 353.5 \text{ K}$ (accepter 3CS) $P_{\text{tr}} = 1005 \text{ Pa}$ (accepter 3CS)	0.5 0.5 0.5
A-2)	$dp/dT = \Delta H/T (V_g - V_{\text{cond}})$ Hypothèses : $V_g \gg V_{\text{cond}}$, gaz parfait, ΔH indépendant de la température dans le domaine étudié. $\ln p = -(\Delta H/RT) + \text{Cste}$ $\Delta_{\text{vap}}H/R = 5566.2$ donc $\Delta_{\text{vap}}H = 46,25.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ (accepter 3CS) $\Delta_{\text{sub}}H/R = 7718.8$ donc $\Delta_{\text{sub}}H = 64,14.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ (accepter 3CS)	0.5 3*0.25 0.5 0.5 0.5
A-3)	Au voisinage du point triple ($P \approx \text{cste}$), on a $\Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H$ $\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H = 17,89.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ (accepter 3CS)	0.5 0.5
A-4)	$dp/dT = \Delta H/(T \times (\bar{V}_{\text{liq}} - \bar{V}_{\text{sol}})) = 17,89.10^3 / [353,5 \times (128/0,977 - 128/1,061) \times 10^{-6}]$ $dp/dT = 4.879.10^6 \text{ Pa/K} = 48.16 \text{ atm/K}$ La pente est positive et très élevée. La température de fusion augmente légèrement avec une augmentation de pression.	0.5 0.5
B)	$dG = dH - TdS - SdT$ $H = U + PV$ donc $dH = dU + PdV + VdP = -PdV + TdS + PdV + VdP$ $dG = -SdT + VdP$ A T cste, $dG = VdP$ $\Delta G = RT \ln P_1/P_2 = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (1 seul CS dans l'énoncé)	0.5 0.5

	Exercice IV : Etude d'un Congélateur (8pts)	9 pts
1.a		0.75 0 si signes non précisés
1.b	$W + Q_{C1} + Q_{C2} = 0$ car cycles $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma1} + \Delta S_{\sigma2} = 0 - Q_{C1}/T_{C1} - Q_{C2}/T_{C2} = 0$ car cycles et réversible $\text{CoP}_{C-\text{rév}} = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce que ça nous coûte}} = \frac{Q_{C2}}{W_C} = \dots = \frac{T_{C2}}{T_{C1} - T_{C2}}$ $\text{CoP}_{C-\text{rév}} = 6,7$	0.5 0.5+0.5 0.5 0.5
2.a	Refroidissement de l'eau liquide : $Q_1 = m_{\text{eau liq}} \times (273 - 293) = -83,6 \text{ kJ}$ Solidification : $Q_2 = -m \times \Delta H_{\text{fus}} = -334 \text{ kJ}$ Refroidissement eau solide : $Q_3 = m \times C_{\text{glace}} \times (255 - 273) = -33,6 \text{ kJ}$ Total : $Q_{\text{eau}} = -451 \text{ kJ}$ <i>La température pour l'enthalpie de fusion n'étant pas précisée, accepter aussi : solidification à 293K puis refroidissement de la glace jusqu'à 255K et refroidissement de l'eau liquide jusqu'à 255K et solidification à 255K.</i>	0.5 0.5 0.5 0.5
2.b	$W_C = P_c \times t$ AN : $150 \times 20 \times 60 = 180 \text{ kJ}$ $Q_2 = -Q_{\text{eau}}$ $\text{CoP}_{C-\text{réel}} = Q_2/W_C$ AN : $\text{CoP}_{C-\text{réel}} = 2,51$	0.5 0.25 0.5 0.5 0.25
2.c	$r_C = \text{CoP}_{C-\text{réel}}/\text{CoP}_{C-\text{rév}} = 0.37$	0.25

3.a		0.75
3.b	$CoP'_{C-rév} = \frac{T_{C2}}{T'_{C1} - T_{C2}} = 11,6$ $CoP'_{C-réel} = 0,37 \times 11,6 = 4,3$ <p>L'efficacité du congélateur est augmentée</p>	0,25 0,25 0,25