

Barème et correction IE n°3 de thermodynamique – 2016 – 2017

Lexique :

EL = « expression littérale »

AN = « application numérique »

TOR = « tout ou rien »

A. ETUDE DU CIRCUIT TURBINE A COMBUSTION (TAC)

I. Étude de la combustion du gaz naturel (Chambre de Combustion) ~ 13,5 PTS

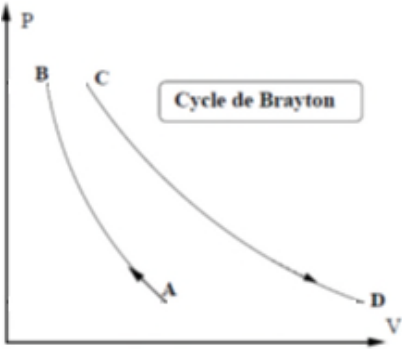
1) $\Delta_r H_{(298K)}^0 = \Delta_f H_{(298K)}^0(CO_2(g)) + 2 * \Delta_f H_{(298K)}^0(H_2O(g)) - \Delta_f H_{(298K)}^0(CH_4(g))$ $\Delta_r H_{(298K)}^0 = -393.5 + 2 * (-241.8) - (-74.4) = -802.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0.25 EL 0.25 AN
2) <u>Eléments/corps simples</u> pris dans son état de référence à P^0	2*0.25
3) $\Delta_r S_{(298K)}^0 = S_{(298K)}^0(CO_2(g)) + 2 * S_{(298K)}^0(H_2O(g)) - 2 * S_{(298K)}^0(O_2(g))$ $\Delta_r S_{(298K)}^0 = 213.8 + 2 * 188.8 - 186.3 - 2 * 205.2 = -5.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	0.25 EL 0.25 AN
4) 2 possibilités : a/ Le signe de ΔG° On calcule ΔG° fonction potentiel thermodynamique car la réaction est réalisée de façon monotherme (à T^0) et isobare (cf. texte, à P^0), et aucun autre travail échangé que celui lié à P_{ext} $\Delta_r G_{(298K)}^0 = \Delta_r H_{(298K)}^0 - T^0 * \Delta_r S_{(298K)}^0$ $\Delta_r G_{(298K)}^0 = -804.7 - 298 * (-5.3 * 10^{-3}) = -801.1 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$ Réaction possible dans sens de la combustion b/Le signe de $\Delta S_{univers}$ On calcule $\Delta S_{univers} = \Delta_r S_{(298K)}^0 + \Delta S_{ext}$ Hypothèse : extérieur est un thermostat $\Delta S_{ext} = \frac{\Delta H_{ext}}{T_{ext}} = -\frac{\Delta_r H_{(298K)}^0}{T_{ext}} = \frac{802.7 * 10^3}{298} = 2693.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Total :2 0.25 pour ΔG° 0.25 (Pot. T) Puis 0.75 pour conditions restrictives 0.25 EL 0.25 AN 0.25 pour ccl 0.25 pour $\Delta S_{univers}$ 0.25 système isolé / 2 nd principe 0.25 pour EL 0.25 pour hypothèse 0.25 EL +0.25 AN

$\Delta S_{\text{univers}} = 2693.6 - 5.3 = 2688 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} > 0$ Réaction possible dans sens de la combustion	0.25 pour AN 0.25 pour conclusion																												
5) L'avancement nécessaire pour que la combustion dégage $4.2. 10^{10} \text{ J}$ est $\xi = \frac{\Delta H_{(298K)}^0}{\Delta_r H_{(298K)}^0} = \frac{- 4.2 10^7}{- 802.7} = 52323 \text{ moles}$ $m_{\text{CH}_4} = \xi.M_{\text{CH}_4} = 837174 \text{ g} \approx 837 \text{ kg}$ La quantité de méthane est inférieure à celle du pétrole	Total : 1																												
6) $n_{\text{O}_2} = 2.n_{\text{CH}_4} = 20 \text{ moles}$ $n_{\text{air}} = 5.n_{\text{O}_2} = 100 \text{ moles}$ $\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{CH}_4}} = \frac{n_{\text{air}}.M_{\text{air}}}{n_{\text{CH}_4}.M_{\text{CH}_4}} = \frac{n_{\text{air}}.(n_{\text{N}_2}.M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}.M_{\text{O}_2})}{n_{\text{CH}_4}.M_{\text{CH}_4}} = \frac{10.(0.8*28 + 0.2*32)}{16} = 18$	0.25 0.25 0.25 EL + 0.25 AN																												
7) puisque $\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{CH}_4}} = \frac{n_{\text{air}}.M_{\text{air}}}{n_{\text{CH}_4}.M_{\text{CH}_4}} = 45$ $n_{\text{air}} = \frac{45.n_{\text{CH}_4}.M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{air}}} = 250 \text{ moles}$ $n_{\text{O}_2} = 50 \text{ moles et } n_{\text{N}_2} = 200 \text{ moles}$ <table><tr><td></td><td colspan="4">$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$</td><td>$\text{N}_2(\text{g})$</td><td>$n_{\text{total}}(\text{g})$</td></tr><tr><td>État initial</td><td>10</td><td>50</td><td>/</td><td>/</td><td>200</td><td>260</td></tr><tr><td></td><td>-10</td><td>-20</td><td>+10</td><td>+20</td><td></td><td></td></tr><tr><td>Etat final</td><td>0</td><td>30</td><td>10</td><td>20</td><td>200</td><td>260</td></tr></table> $\xi = \frac{ \Delta n_{\text{CH}_4} }{\nu_{\text{CH}_4}} = \frac{ \Delta n_{\text{O}_2} }{\nu_{\text{O}_2}} = \frac{ \Delta n_{\text{CO}_2} }{\nu_{\text{CO}_2}} = \frac{ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} }{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} = 10 \text{ moles}$		$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$				$\text{N}_2(\text{g})$	$n_{\text{total}}(\text{g})$	État initial	10	50	/	/	200	260		-10	-20	+10	+20			Etat final	0	30	10	20	200	260	0.25 0.25 1pt (0.5 si 2 ^{ème} ligne juste mais 1 ^{ère} ligne fausse) 0.25 +0.25 (1 définition suffit)
	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$				$\text{N}_2(\text{g})$	$n_{\text{total}}(\text{g})$																							
État initial	10	50	/	/	200	260																							
	-10	-20	+10	+20																									
Etat final	0	30	10	20	200	260																							
8) $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$ <table><tr><td>Composé i</td><td>$\text{CH}_4(\text{g})$</td><td>$\text{O}_2(\text{g})$</td><td>$\text{CO}_2(\text{g})$</td><td>$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$</td><td>$\text{N}_2(\text{g})$</td></tr><tr><td>i)</td><td>0</td><td>0,115</td><td>0,038</td><td>0,077</td><td>0,769</td></tr></table>	Composé i	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	i)	0	0,115	0,038	0,077	0,769	1 pt (0 pour définition car donnée dans formulaire)																
Composé i	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$																								
i)	0	0,115	0,038	0,077	0,769																								

9)	Total:1,5 pt
$\Delta_r H_{(673K)}^0 = \Delta_r H_{(298K)}^0 + \int_{298}^{673} \Delta C_p \cdot dT$ $\Delta C_p = 1 \cdot C_p(\text{CO}_2) + 2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) - 1 \cdot C_p(\text{CH}_4) - 2 \cdot C_p(\text{O}_2)$ $\Delta C_p = 9,8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_{(673K)}^0 = -802,7 + (9,8 \cdot 10^{-3}) \cdot (673 - 298) = -799,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H_{(673K)}^0 = \Delta_r H_{(673K)}^0 \cdot \xi = -7990 \text{ kJ}$	0.25 0.25 EL + 0.25 AN 0.25 0.25+0.25
10) Tout schéma ou texte rappelant la nature du système chimique avant/après réaction, rappel des conditions isobare et adiabatique (hypothèse du transfert parfait de chaleur)	1
Mise en équation : $0 = \Delta H_{(298K)}^0 + (10 \cdot C_p(\text{CO}_2) + 20 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + 30 \cdot C_p(\text{O}_2) + 200 \cdot C_p(\text{N}_2)) \cdot (T_f - 673)$ $C_p(\text{total}) = 10 \cdot 37,1 + 20 \cdot 33,6 + 30 \cdot 294,4 + 200 \cdot 29,1 = 7745 \text{ J.K}^{-1}$ $T_f = -\frac{\Delta H_{(298K)}^0}{C_p(\text{total})} + 673 = 1705 \text{ K}$	1 0.5
11) $C_p(\text{total}) = C_p(\text{réactant}) + C_p(\text{chambre}) = 9905 \text{ J.K}^{-1}$	0,5
$T_f = -\frac{\Delta H_{(298K)}^0}{C_p(\text{total})} + 673 = 1480 \text{ K}$	0.5

II. Étude du cycle mis en jeu dans le Circuit Turbine à Combustion (TAC) ~ 13,5 PTS

12) $V_A = R T_A / P_A = 0,024348$ soit 24,3 L	0,25																				
Etape AB adiab, rev, GP : $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ d'où $V_B = V_A (P_A/P_B)^{1/\gamma} = 3,211 \approx 3,2$ L	0,25																				
$T_B = P_B V_B / R = 654,63 \text{ K} \approx 655 \text{ K}$	0,25																				
Etape BC monobare (sans réaction chimique) : $Q_{BC} = C_p(T_C - T_B) = R\gamma/(\gamma-1) \times (T_C - T_B)$	0,5																				
Donc $T_C = T_B + Q_{BC}(\gamma-1)/(R\gamma) = 1480,0 = 1480 \text{ K}$	0,25																				
$V_C/T_C = V_B/T_B$ d'où $V_C = V_B T_C/T_B = 7,23 \approx 7,2 \text{ L}$	0,25																				
Etape DA monobare donc $P_D = P_A$	0,25																				
Etape CD adiab, rev, GP : $P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma = P_A V_D^\gamma$ d'où $V_D = V_C (P_C/P_A)^{1/\gamma} = 54,478 \approx 54,5 \text{ L}$	0,25																				
$T_D = P_D V_D / R = 655,84 \text{ K} \approx 656 \text{ K}$ (très proche de T_2)																					
<table><tr><td>Bilan</td><td>A</td><td>B</td><td>C</td><td>D</td></tr><tr><td>P (bar)</td><td>1</td><td>17</td><td>17</td><td>1</td></tr><tr><td>V (L)</td><td>24,3</td><td>3,2</td><td>7,2</td><td>54,5</td></tr><tr><td>T (K)</td><td>293</td><td>655</td><td>1480</td><td>656</td></tr></table>	Bilan	A	B	C	D	P (bar)	1	17	17	1	V (L)	24,3	3,2	7,2	54,5	T (K)	293	655	1480	656	
Bilan	A	B	C	D																	
P (bar)	1	17	17	1																	
V (L)	24,3	3,2	7,2	54,5																	
T (K)	293	655	1480	656																	

<p>13) Allure AB et CD : $PV^\gamma = \text{cte}$ soit $P = K/V^\gamma$ (hyperbole)</p> 	0,5
<p>14)</p> <p>$Q_{AB} = 0$ donc $W_{AB} = \Delta U_{AB} = C_v (T_B - T_A)$ car Gaz Parfait Donc $W_{AB} = R/(\gamma-1) \times (T_B - T_A) = 7521 \text{ J}$ Isobare $W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) = -R(T_C - T_B) = -6856 \text{ J}$ $Q_{CD} = 0$ donc $W_{CD} = \Delta U_{CD} = R/(\gamma-1) \times (T_D - T_C) = -17119 \text{ J}$</p> <p>Pour DA, idem BC (donc ne pas pénaliser si justifié pour BC et pas ici) $W_{DA} = -P_A(V_A - V_D) = -R(T_A - T_D) = 3017 \text{ J}$ $\Delta S_{DA} = R\gamma/(\gamma-1) \ln(T_A/T_D) = -23,4 \text{ J/K}$</p>	<p>Mettre 0 aux expressions si pas de justification</p> <p>0,5 + 0,25 AN 0,5 + 0,25 AN 0,5 + 0,25 AN</p> <p>0,5 + 0,25 AN 0,5 + 0,25 AN</p>
<p>15) $Q_{AB} = 0$ $\Delta S_{AB} = 0$ car adiabatique réversible $Q_{BC} = 24000 \text{ J}$</p> <p>L'étape BC n'est pas annoncée réversible, il faut justifier le calcul de ΔS : Soit calcul de ΔS le long d'une isobare réversible allant de B à C avec $\delta Q_{\text{rev}} = C_p dT$ Ou préciser qu'à P conservée la chaleur ne dépend pas du chemin suivi $\Delta S_{BC} = \int C_p dT/T = R\gamma/(\gamma-1) \ln(T_C/T_B) = 23,7 \text{ J/K}$ $\Delta S_{CD} = 0$ car adiab. réversible (ne pas pénaliser si justifié pour AB et pas ici) Pour DA, idem BC (ne pas pénaliser si justifié pour BC et pas ici) $Q_{DA} = R\gamma/(\gamma-1) \times (T_A - T_D) = -10558 \text{ J}$ $\Delta S_{DA} = R\gamma/(\gamma-1) \ln(T_A/T_D) = -23,4 \text{ J/K}$</p>	<p>0,5 (0 si pas adiab rév ») 0,25</p> <p>Justif 0,5</p> <p>0,5 + 0,25 AN 0,5</p> <p>0,5 + 0,25 AN 0,5 + 0,25 AN</p>
<p>16) Méthode 1 : contact une source et le système dont la température initiale est très différente de celle de la source, donc irréversible</p> <p>Méthode 2 : $\Delta S_{\text{source chaude}} = \Delta S_{sc} = -Q_{BC}/T_C = -16,2 \text{ J/K}$ $\Delta S'_{BC} = \Delta S_{BC} + \Delta S_{sc} = 23,7 - 16,2 > 0$ donc irréversible $\Delta S_{\text{source froide}} = \Delta S_{sf} = -Q_{DA}/T_A = 36,0 \text{ J/K}$ $\Delta S'_{DA} = \Delta S_{DA} + \Delta S_{sf} = -23,4 + 36,0 > 0$ donc irréversible</p>	0,75
<p>17) $W_{\text{cycle}} = -13437 \text{ J} < 0$ donc le cycle est moteur $\text{CoP} = W_{\text{cycle}}/Q_{\text{payée}} = W_{\text{cycle}}/Q_{BC}$ ou $-W_{\text{cycle}}/Q_{BC}$ (accepter les deux)</p>	<p>0,25 0,5</p>

AN : $\text{CoP} = 13437/23995 = 0,56 = 56\%$	0,25
18) $\text{CoP} = -W/Q_c$ pour le système : $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$ car fait des cycles Le CoP sera maximum si le cycle est parcouru réversiblement, donc $\Delta S' = 0 + 0 + (-Q_c/T_c) + (-Q_f/T_f) = 0$ Soit $\text{CoP}_{\text{max}} = 1 - T_f/T_c$ $1 - T_f/T_c = 0,56$ conduit à $T_c = 297/(1-0,56) = 675 \text{ K} (= 402^\circ\text{C})$	0,25 0,25 si justif « cycles » 0,25 0,25 0,25 0,25

B. ETUDE DU CIRCUIT TURBINE A VAPEUR (TAV) - ~ 13 PTS

I. L'eau corps pur

19. Diagramme 1 car pente de la courbe de fusion négative d'après Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fusion}} \bar{H}}{T \times (\bar{V}_{\text{liquide}} - \bar{V}_{\text{solide}})} > 0$ car dans le cas de l'eau : $\bar{V}_{\text{liquide}} < \bar{V}_{\text{solide}}$	0,25 0,25 0,5
20. 1 = Solide 2 = Gaz 3 = Liquide 4 = fluide super critique	0,25 × 4
21. T = point triple C = Point critique	0,25 × 2
22. On s'intéresse à la vaporisation : $\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \times (\bar{V}_{\text{gaz}} - \bar{V}_{\text{liquide}})}$ Hyp 1 : $\bar{V}_{\text{gaz}} > \bar{V}_{\text{liquide}} \rightarrow \frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \times \bar{V}_{\text{gaz}}}$ Hyp 2 : Gaz parfait $\bar{V}_{\text{gaz}} = \frac{RT}{P^*} \rightarrow \frac{dP^*}{P^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT^2} dT$ Hyp 3 : $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ indépendant de T $\rightarrow \ln P^* = \frac{-\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT} + \text{constante}$	0,25 0,25 + 0,25 0,25 + 0,25 0,25 + 0,25
23. Lecture graphique : $\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} = 5707 \rightarrow \Delta_{\text{vap}} \bar{H} = 47,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 (justification) 0,5 (valeur numérique avec unité)
24. Il faut donc rompre de nombreuses liaisons intermoléculaires pour passer de l'état liquide à gazeux très désordonné donc $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ élevé. L'écart d'ordre entre l'état solide et liquide étant moindre, il faut rompre moins de liaisons intermoléculaires pour passer de l'état solide à liquide donc $\Delta_{\text{fusion}} \bar{H} < \Delta_{\text{vap}} \bar{H}$.	0,5 si notion d'ordre/désordre, liaisons intermoléculaires...
25. $\Delta_{\text{sublimation}} \bar{H} = \Delta_{\text{fusion}} \bar{H} + \Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ (dans l'application numérique,	0,5

<p>l'élève peut prendre la valeur expérimentale calculée précédemment ou la valeur théorique).</p> <p>$\Delta_{\text{sublimation}} \overline{H} = 53 \text{ ou } 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$</p> <p>Signe : positif OK car il faut fournir de l'énergie pour passer de l'état solide à gaz.</p> <p>$\Delta_{\text{sublimation}} \overline{H} > \Delta_{\text{vap}} \overline{H} > \Delta_{\text{fusion}} \overline{H}$ OK car passage de l'état solide très ordonné à l'état gazeux le plus désordonné demande de rompre le plus de liaisons intermoléculaires.</p>	<p>0,5</p> <p>Commentaires : 0,25×2</p>
26. Cf annexe	0,5 TOR
27. Cf annexe	0,25×4
28. Ces transformations correspondent aux changements d'état du corps pur H ₂ O → s'effectuent à T et P constantes → horizontales en coordonnées (P,v).	1
29. Cf annexe	0,5×4 points Allure gale respectée : 0,5
<p>30.</p>	0,25×4 points