

PARTIEL DE THERMODYNAMIQUE

Durée : 2 heures

Les documents et les téléphones portables ne sont pas autorisés. Les calculatrices sont autorisées.
Barème approximatif : Premier problème 7/8 points ; deuxième problème 12/13 points.
Les deux problèmes sont indépendants.

1 Thermochimie : loi de Kirchhoff.

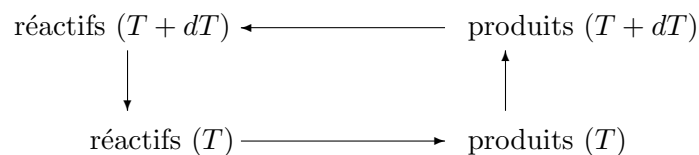
Un système subit une transformation qui change totalement sa composition chimique. On écrit cette transformation sous la forme générique (un cas particulier sera traité à la question 3/)

réactifs \rightarrow produits.

Cette transformation a lieu à la température T , à l'air ambiant ($P = P_{\text{ext}} = C^{\text{ste}}$), et libère vers l'extérieur une quantité de chaleur Q_P .

1/ Relier la quantité de chaleur Q reçue par le système à la variation d'enthalpie du système au cours de la transformation. Quelle est la relation entre Q et Q_P ?

2/ On veut déterminer $(\partial Q_P / \partial T)_P$. Pour cela on considère le cycle suivant (toutes les transformations ont lieu à la pression constante $P = P_{\text{ext}}$) :



Dans les conditions de l'expérience, on note C_P^1 la capacité thermique à pression constante du réactif et C_P^2 celle du produit de réaction.

En faisant le bilan enthalpique sur ce cycle, établir une relation entre $(\partial Q_P / \partial T)_P$, C_P^1 et C_P^2 . Cette relation est appelée deuxième loi de Kirchhoff.

3/ On considère la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Les deux réactifs sont gazeux et le produit est de l'eau liquide. À pression atmosphérique et à $\theta_0 = 25^\circ\text{C}$ on a $Q_P^0 = 68,32$ kcal par mole d'eau produite. En utilisant la loi de Kirchhoff établie à la question précédente, déterminer Q_P à une température θ comprise entre 0 et 100°C . On assimilera les réactifs à des gaz parfaits diatomiques et on supposera que les capacités thermiques de l'eau et des réactifs sont indépendantes de la température.

On donne $R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, et la masse molaire de l'eau est de 18 g. Donner les valeurs de C_P^1 et C_P^2 puis l'expression numérique de Q_P à $\theta = 0^\circ\text{C}$ et à $\theta = 100^\circ\text{C}$. Conclure.

Tournez la page SVP

2 Deuxième problème : Diverses détente adiabatiques.

Soit un gaz parfait monoatomique ($\gamma = 5/3$) à $T_0 = 1000$ K et $P_0 = 10^6$ Pa. On donne $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹. On cherche à extraire de ce gaz une énergie mécanique maximale.

0/ Montrer qu'une transformation adiabatique qui amènerait le gaz à 0 K permettrait de récupérer entièrement l'énergie interne du fluide sous forme de travail mécanique (par convention on prendra $U = 0$ pour $T = 0$ K).

Nous allons maintenant étudier plusieurs modes de détente adiabatique d'une mole de ce gaz parfait, de son état initial (P_0, T_0) vers différents états ayant tous la même pression finale $P_f = 10^5$ Pa. On notera $\alpha = P_f/P_0$.

1/ Premier type de détente

Déterminer la loi d'évolution du rapport des températures finale et initiale T_1/T_0 en fonction de α dans le cas d'une détente adiabatique réversible. Calculer la valeur numérique de T_1 . Évaluer le travail mécanique fourni par le fluide ainsi que sa variation d'entropie (on donnera les expressions algébriques et les valeurs numériques).

2/ Deuxième type de détente

Le gaz est initialement contenu dans un piston. On effectue la détente de manière irréversible en faisant passer brusquement la pression extérieure de P_0 à P_f . Soit T_2 la température d'équilibre final.

- Montrer que $T_2/T_0 = \gamma^{-1}[1 + (\gamma - 1)\alpha]$. Calculer numériquement T_2 .
- Évaluer le travail mécanique fourni par le fluide ainsi que sa variation d'entropie au cours de la détente (on donnera les expressions algébriques et les valeurs numériques).
- Tracer sur le même graphe le rapport T/T_0 en fonction de $\alpha \in [0, 1]$ pour les deux modes de détente des questions 1/ et 2/. Placer soigneusement les deux courbes l'une par rapport à l'autre. Commenter et discuter.

3/ Troisième type de détente

On décide de faire successivement deux détente du type décrit à la question 2/ : une première détente de P_0 à la pression intermédiaire $(P_0 P_f)^{1/2}$, puis une seconde de $(P_0 P_f)^{1/2}$ à P_f .

Déterminer la température finale T_3 , l'énergie prélevée au fluide et sa variation d'entropie (on donnera les expressions algébriques et les valeurs numériques).

4/ Quatrième type de détente

On passe maintenant de l'état initial à l'état final par une succession de n détente intermédiaires de type 2/ séparées par des phases de mise en équilibre thermodynamique. On pose $\beta = (P_f/P_0)^{1/n}$. La pression initiale est P_0 , les pressions intermédiaires sont $\beta P_0, \beta^2 P_0, \dots, \beta^{n-1} P_0$, et la pression finale est $\beta^n P_0 = P_f$.

- Déterminer la température finale T_4 . On donnera son expression en fonction de T_0, n, γ et α . La calculer pour $n = 5$ et $n = 10$.
- Montrer que si n devient très grand, T_4 tend vers la température finale T_1 que l'on obtient lors d'une détente adiabatique réversible entre P_0 et P_f (cf. question 1/). Commenter.