

THERMODYNAMIQUE - CHIMIE

THERMODYNAMIQUE

1) UTILISATION D'UN CYCLE DE CARNOT

1.1) Pour un cycle moteur au cours duquel la machine échange avec l'extérieur :

- Le travail W
- La chaleur Q_1 avec la source chaude
- La chaleur Q_2 avec la source froide

on a : avec $W + Q_1 + Q_2 = 0$ d'après le premier principe.

$$\text{d'où avec } \begin{cases} Q_1 > 0 \\ Q_2 < 0 \end{cases}$$

1.2) Cycle de Carnot formé de deux isothermes ($1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$) et deux isentropiques ($2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$).

1.3) Le second principe appliqué au cycle réversible donne :

$\Rightarrow$

Finalemment

1.4) La question telle qu'elle est posée est insoluble car les valeurs numériques auxquelles on aboutit sont aberrantes

Ceci semble provenir de la confusion qu'a pu faire celui qui a posé le sujet, entre le volume du cylindre dans l'état 2 du cycle et le volume minimal du cylindre noté aussi V_2 .

Si on admet que le volume du cylindre peut être inférieur à $V_1/10$, alors on prend :

$$V_2 = 0,1.V_1 \Rightarrow P_2 = 10.P_1$$

Les calculs demandés s'obtiennent en appliquant la relation entre les états 2 et 3 d'une part, 1 et 4 d'autre part.

D'où les résultats (avec en plus les valeurs des volumes).

	1	2	3	4
T(K)	300	300	2700	2700
P (bar)	1	10	2187	219
V	V_1	$0,1.V_1$	$0,004.V_1$	$0,04.V_1$

1.5) Les valeurs des pressions obtenues dépassent largement les 200 bars.

Un cycle de Carnot ne peut donc pas être utilisé pour une réalisation pratique.

2) ETUDE D'UN CYCLE THEORIQUE DU MOTEUR

$$\text{2.1) On a toujours avec : } \begin{cases} aQ_1 = C_v(T_3 - T_2) \\ bQ_1 = C_p(T_3' - T_3) \\ Q_2 = C_v(T_1 - T_4) \end{cases} \text{ soit } Q_1 = C_v(T_3 - T_2) + C_p(T_3' - T_3)$$

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2 + \gamma(T_3' - T_3)} \quad (1)$$

Finalemment

2.2) On pose :

La transformation $1 \rightarrow 2$ est isentropique donc : soit

Relation des GP. : avec $V_2 = V_3$ d'où : $T_3 = \lambda.T_2$ ou

Relation des GP. : avec $P_3 = P_{3'}$ d'où : $T_{3'} = \Delta.T_3$ ou

La transformation $3' \rightarrow 4$ est isentropique donc : soit $T_4 = T_1 \cdot \lambda \cdot \Delta \cdot \tau^{\gamma-1} \cdot \left(\frac{\Delta}{\tau}\right)^{\gamma-1}$ Finalement :

2.3) A partir de la relation (1), on obtient :

$$\eta = 1 + \frac{1 - \lambda \cdot \Delta^\gamma}{\tau^{\gamma-1} (\lambda - 1 + \gamma \cdot \lambda \cdot \Delta - \gamma \cdot \lambda)}$$

2.4) Les résultats numériques demandés sont obtenus à partir des relations suivantes :

$$P_2 = P_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

• $P_2 \Rightarrow$ d'où

• $T_2 \Rightarrow$ d'où

• $T_3 \Rightarrow$ a = b donc $C_v(T_3 - T_2) = C_p(T_{3'} - T_3)$ d'où

• $P_3, P_{3'}, \lambda \Rightarrow$ d'où ; ;

• P_4 et $T_4 \Rightarrow$ On utilise les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_{3'} V_{3'}}{T_{3'}} \\ P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma = P_{3'} V_{3'}^\gamma \end{cases} \text{ d'où}$$

$$P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma \text{ et INCORPORER Equation } P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma$$

$$P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma \text{ soit INCORPORER Equation}$$

$$P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma \text{ D'où les valeurs numériques ci-contre: INCORPORER Equation } P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma$$

$$P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma \text{ INCORPORER Equation } P_4 = P_{3'} \left(\frac{P_1}{P_{3'}} \cdot \frac{T_{3'}}{T_1}\right)^\gamma \text{ 3)}$$

2.5) On trouve INCORPORER Equation

OPTIMISATION D'UN CYCLE THEORIQUE DE MOTEUR INCORPORER Word.Picture.6

3.1) Le cycle est représenté ci-contre. En outre INCORPORER Equation

3.2) Les transformations 12 et 34 sont isentropiques. Donc : INCORPORER Equation

et INCORPORER Equation Avec $V_1 = V_4$ et $V_2 = V_3$ et en posant

INCORPORER Equation , il vient : INCORPORER Equation $\left. \begin{matrix} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{matrix} \right\}$ soit

INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$ 2)3.3) D'après la définition de γ : INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$, on obtient : INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$ et avec la relation 2) : INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$ 3.4) Il est clair que INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$ avec INCORPORER Equation $\left. \begin{array}{l} T_2 = T_1 \tau^{\gamma-1} \\ T_3 = T_4 \tau^{\gamma-1} \end{array} \right\}$ et INCORPORER Equation $Q_2 = C_v(T_1 - T_4)$ Soit : INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ ou encore INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ 3.5) A C_v , T_1 , γ fixés, W est maximal si la quantité INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ est minimale. Or, y est la somme de deux termes dont le produit est constant. Par conséquent, y est minimal si les deux termes sont égaux. Soit : INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ ou INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$.Soit, INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ ou INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ A.N. INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ 3.6) 3.6.1) On repart de l'expression de γ : INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ Avec $\gamma = 9$ et $\beta = 3$, on obtient INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ 3.6.2) Avec $\beta = 10$, on trouve $\beta = 2,51$. On en déduit INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ 3.7) Avec $\gamma = 9$, $T_3 = 2700K$ et INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ soit INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ soit INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$.Ce cycle peut donc être utilisé pratiquement dans un moteur. CHIMIE1) 1.1) Pour Mg, $Z = 12$. Sa structure est donc la suivante : INCORPORER Equation $|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$ 1.2) Les énergies I_1 et I_2 permettent d'enlever à l'atome les électrons 3s de la

couche externe Les énergies I3 à I10 permettent d'enlever à l'atome les électrons 2s et 2p de la couche intermédiaire Les énergies I11 et I12 permettent d'enlever à l'atome les électrons 1s de la couche près du noyau. On vérifie que les électrons sont d'autant plus liés au noyau que le numéro de leur couche est plus petit. 2) 2.1) La masse molaire de MgCl est $M_{MgCl} = 24,31 + 2 \cdot 35,45 = 95,21 \text{ g.mol}^{-1}$. Une solution 0,02 M contient donc $m = 0,02$.

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

95,21 g soit INCORPORER Equation

la concentration est C^0 par une solution de NaOH de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction de dosage est :

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

Soit $V_0 = 50 \text{ ml}$ le volume de HCl; d'après la courbe, le volume V_E à l'équivalence est $V_E = 10 \text{ ml}$. Par conséquent : $C_B \cdot V_E = C^0 \cdot V_0$ soit INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

2.3) a) L'addition de la solution de soude à la solution A initiale augmente le volume. Soit V le volume de la solution de soude versée et $C = [Mg^{2+}]$. Il est clair que : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

si la quantité d'ions Mg^{2+} reste constante dans la solution. Ceci est vrai jusqu'en P' . Au delà de P' , les ions Mg^{2+} commencent à précipiter sous forme d'hydroxyde et la décroissance de C

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

est plus rapide. On vérifie effectivement que : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

résumé : INCORPORER Equation

b) Sur la courbe $pH = f(V)$, le point anguleux correspond au début de la précipitation de $Mg(OH)_2$. Donc avec $[Mg^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et avec

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = K_s = 10^{-10,4}$, il vient : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

c) INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

Le premier dosage utilise la soude versée entre le début et le point E_1 ; le deuxième dosage utilise la soude versée entre les point E_1 et E_2 . Par conséquent : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

D'où $[OH^-] =$

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

$4,46 \cdot 10^{-4}$ soit INCORPORER Equation

$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = K_s = 10^{-10,4}$ avec $[Mg^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où $[OH^-] = 4,46 \cdot 10^{-4}$ soit

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

INCORPORER Word.Picture.6

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

2.4) a) Le montage est représenté ci-contre. V = voltmètre l'électrode de référence est en général une électrode au calomel. b) On calcule E en appliquant la formule de Nernst :

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

avec $a_{Mg} = 1$ D'où INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

c) Pour un volume $V = 10 \text{ ml}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Donc

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

Soit INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

Pour $V > 10 \text{ ml}$, on a : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

Soit INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

et

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

Finalement INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

Le pH varie peu au voisinage de la deuxième équivalence; donc le potentiel d'électrode aussi varie peu. La méthode potentiométrique paraît donc peu appropriée pour déterminer la deuxième équivalence. d) Demi-équations redox des couples de l'eau : $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})$ INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

ou INCORPORER Equation

b) Lorsque l'on se place à $\text{pH} = 1,7$, le potentiel du couple $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ se calcule à l'aide de la formule de Nerst dans laquelle on fait $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$. Soit $E_{\text{Mg}} = -2,42 \text{ V}$. Ce potentiel est inférieur à celui du couple b) de l'eau qui vaut $-0,1 \text{ V}$. L'oxydant du couple dont le potentiel est le plus élevé réagit sur le réducteur du couple dont le potentiel est le plus faible. La réaction est donc la suivante :

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

Le magnésium est donc attaqué par une solution acide concentrée.

3) Soit la réaction : $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solide INCORPORER Word.Picture.6

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

MgO solide + H_2O gaz. 3.1 On calcule la variance V en utilisant la relation :

$V = N - p - q + 2$ avec N = nombre de constituants de l'équilibre = $3p$ = nombre de réactions chimiques = $1q$ = nombre de relations particulières = 0 = nombre de phases = 3 (2 solides et un gaz). Donc INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

3.2) L'hydroxyde de magnésium se dissocie pour donner de la vapeur d'eau jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte soit égale à la pression d'équilibre. 3.3) On est amené à calculer la constante d'équilibre de la réaction à partir des données thermodynamiques de l'énoncé. On pose : $T_0 =$

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

298 K et $T = 423 \text{ K}$. On calcule successivement : INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right) \quad |W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

Equation INCORPORER Equation

$$|W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation soit $K = 8,52 \cdot 10^{-3}$ Donc, à l'équilibre : $P =$

$$8,52 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \quad \text{ou} \quad |W| = C_v \left(\alpha T_1 - \beta T_1 + T_1 - \frac{\alpha}{\beta} T_1 \right)$$

INCORPORER Equation