

Physique II – Thermodynamique

Examen, Chimie BA2

(Dated: 21.6.2019)

Les seuls objets autorisés sont :

- une feuille A4 manuscrite recto-verso
- une calculatrice non-programmable ne permettant pas d'enregistrer du texte
- stylos, etc.

Reportez les réponses finales à chaque question sur l'énoncé dans les cases prévues à cet effet. La justification détaillée et propre est à rendre sur le papier fourni ou des feuilles supplémentaires si nécessaire. Inscrivez votre nom sur chaque feuille et numérotez-les.

L'examen comporte 12 pages avec 5 exercices, numérotés de 1 à 5. Le nombre de points maximum pour cet examen est de 100 points.

Nom:

Prénom:

Sciper:

Constantes

Nom de la Constante	Symbole	Valeur
Constante des gaz	R	$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1.38\cdot10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Charge de l'électron	q	$1.602\cdot10^{-19} \text{ C}$
Vitesse de la lumière	c	$299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Unité de masse atomique gravitation	uma g	$1.66\cdot10^{-27} \text{ kg}$ $9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

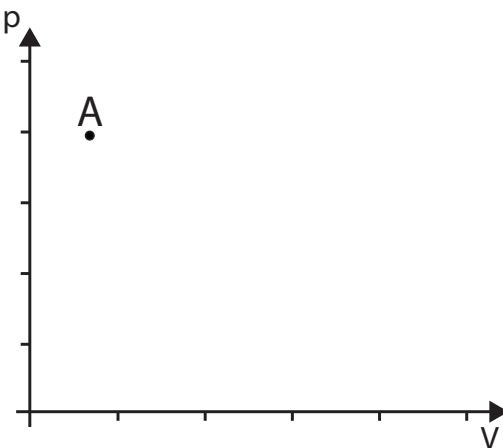
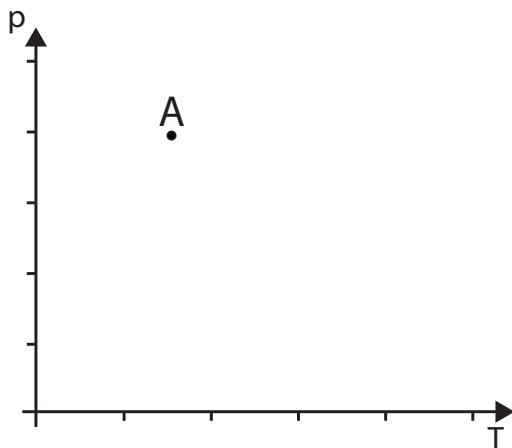
Unités

Unité 1	Unité 2
1 bar	100000 Pa
1 atm	1.013 bar
Température en $^{\circ}\text{C}$	(Température en Kelvin)-273.15
1 cal	4.18 J

PROBLÈME I TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES (20 POINTS)

1. En considérant un gaz parfait, donnez les expressions mathématiques pour $p(T)$ et $p(V)$ pour les transformations suivantes, et dessinez-les qualitativement dans les diagrammes ci-dessous, en partant du point A vers la droite (T et V augmentent):

- (a) isotherme
- (b) adiabatique
- (c) isobarique
- (d) isochorique



2. Calculez les changements d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie ainsi que le travail et la chaleur transferés pour des transformations passant de A à C (via B) pour les conditions suivants:

A: $p_A=1$ bar; $T_A=300$ K; $V_A=1$ m^3

C: $p_C=2$ bar; $T_C=?$; $V_C=2$ m^3 ,

et pour les trajectoires suivantes (la quantité de gaz est constante dans tout les cas):

- (a) isotherme, suivi par isobare
- (b) isotherme, suivi par isochore
- (c) isotherme, suivi par adiabatique

Le point B est défini par l'intersection de l'isotherme avec la deuxième partie de la transformation. Donnez température, pression et volume pour le point B dans chaque cas. (Ne dessinez pas ces transformations dans les diagrammes.)

Réponses: p, T, et V pour le point B

Trajectoire	Pression	Température	Volume
(a)			
(b)			
(c)			

PROBLÈME II MOTEUR À COMBUSTION (40 POINTS)

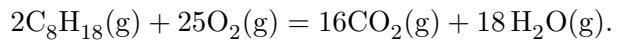
On étudie une voiture avec un moteur qui fonctionne à l'efficacité maximale thermodynamique.

1. Le moteur est alimenté par la combustion de l'octane (C_8H_{18}) à 900 K, ce qui définit la température du réservoir chaud, T_c . On suppose que la température du réservoir froid est donnée par la température ambiante. Calculez l'efficacité de ce moteur en été et en hiver, avec des températures ambiantes de 30 °C et -10 °C, respectivement.

Réponse:

Efficacité en été: Efficacité en hiver:

2. On suppose que la seule réaction chimique qui a lieu dans ce moteur est la combustion de l'octane:



Calculez, en utilisant les valeurs données dans le tableau en fin d'exercice, Δ_rH et Δ_rS pour cette réaction.

Réponse:

$\Delta_rH = \dots$ $\Delta_rS = \dots$

3. En utilisant les valeurs trouvées ci-dessus, discutez l'équilibre chimique pour la combustion de l'octane.

Réponse:

4. Nous supposons que le moteur est opéré en introduisant un mélange d'octane et d'air (20% oxygène / 80% azote) dans un cylindre à pression atmosphérique (pour un mélange stoechiométrique), en le comprimant ensuite d'un facteur 10 (on suppose que c'est une compression isotherme et que c'est un mélange idéale de gaz parfaits) et en l'allumant avec une étincelle. La combustion de l'octane génère une pression qui pousse le cylindre vers le bas. Calculez la force exercée sur le cylindre, ayant une section transversale de 0.03 m³, après la combustion de l'octane (on suppose que l'équilibre chimique après l'étincelle s'établit instantanément).

Réponse:

Force exercée sur le cylindre:

5. Après l'allumage, le volume du cylindre est à nouveau augmenté et le gaz est supposé se dilater de manière adiabatique. Quel est le travail effectué par le gaz dans le cylindre lors d'une seule expansion?

Réponse:

Travail:

6. En négligeant le frottement et la résistance de l'air, et en supposant que $\Delta_r H$ soit indépendant de la température, calculez le volume d'octane nécessaire pour conduire une voiture d'un poids de 2000 kg, passagers compris, de l'EPFL (370 m au-dessus du niveau de la mer) au sommet du col du Simplon (2000 m au-dessus du niveau de la mer), en supposant que l'enthalpie de réaction complète est utilisée pour déplacer la voiture? Combien faut-il d'octane pour faire le tour du lac Léman (distance totale: 175 km), en supposant que la route suit la rive du lac à une altitude constante de 370 m?

Réponse:

Volume d'octane consommé pour monter au col du Simplon:

Volume d'octane consommé pour le trajet autour du Lac Léman:

7. Quelle est le volume totale d'octane par 100 km à une altitude constante si l'on inclut le frottement de roulement et la résistance de l'air à une vitesse constante de 50 km/h? Quelle est la consommation à 120 km/h (la puissance de la résistance de l'air et du frottement sont données pour les deux vitesses dans le tableau ci-dessous; rappelez-vous que énergie = puissance x temps)?

Réponse:

Volume d'octane consommé à 120 km/h:

Volume d'octane consommé à 50 km/h:

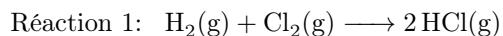
8. Les grandes limousines de luxe pèsent souvent autour de 2000 kg et consomment environ 6 l / 100 km de carburant sur l'autoroute. En revanche, une voiture Smart pèse environ 730 kg et consomme environ 5 l / 100 km. Comparez ces valeurs à vos résultats et discutez.

Réponse:

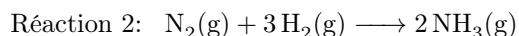
masse molaire de C	12.107 g	masse molaire de H	1.008 g
Énergie de liaison C-H	413 kJ/mol	Entropie C ₈ H ₁₈	467 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Énergie de liaison C-C	346 kJ/mol	Entropie O ₂	205 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Énergie de liaison O=O	498 kJ/mol	Entropie CO ₂	213 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Énergie de liaison C=O	799 kJ/mol	Entropie H ₂ O	189 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Énergie de liaison O-H	463 kJ/mol	Densité de l'Octane	0.7 kg/liter
Puissance de friction à 120 km/h	1.36 kW	Traînée d'air à 120 km/h	96.3 kW
Puissance de friction à 50 km/h	3.27 kW	Traînée d'air à 50 km/h	6.97 kW

PROBLÈME III RÉACTION CHIMIQUE I (10 POINTS)

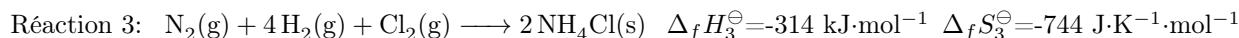
Soient les équations thermochimiques suivantes:



$$\Delta_f H_1^\ominus = -92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f S_1^\ominus = 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_2^\ominus = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f S_2^\ominus = -389 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



1. Calculez $\Delta_r H^\ominus$ pour la réaction 4.

Réponse:

$$\Delta_r H^\ominus = \dots$$

2. Calculez la constante d'équilibre pour la réaction 4.

Réponse:

$$\text{Constante d'équilibre à 300 K: } \dots$$

3. Les valeurs ci-dessus sont données pour une température de 300 K. Quelle serait la constante d'équilibre à 1000 K?

Réponse:

$$\text{Constante d'équilibre à 1000 K: } \dots$$

4. Comment change (qualitativement) l'équilibre si on

- ajoute du HCl
- enlève du NH₃
- ajoute du NH₄Cl

Réponse:

Effet du HCl supplémentaire:

Effet de la réduction du NH₃:

Effet du NH₄Cl supplémentaire:

PROBLÈME IV RÉACTION CHIMIQUE II (10 POINTS)

Etant donné la réaction pour l'hydrogénéation de l'éthylène et trois réactions liées:

Réaction 1:	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$\Delta_rH^\ominus = ?$,
Réaction 2	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta_rH^\ominus = -285.8 \text{ kJ}$
Réaction 3	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta_rH^\ominus = -1411 \text{ kJ}$
Réaction 4	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta_rH^\ominus = -1560 \text{ kJ}$

1. Calculez Δ_rH^\ominus pour la réaction 1.

Réponse:

$$\Delta_rH^\ominus = \dots$$

2. Comment la constante d'équilibre de la réaction 1 change-t-elle si la température est augmentée?

Réponse:

Effet du changement de T sur la constante d'équilibre:

3. Comment l'équilibre changerait-il si on ajoute du H_2 ?

Réponse:

Effet de l'ajout du H_2 :

4. Comment la constante d'équilibre changerait-elle si on ajoute du CO_2 ?

Réponse:

Effet de l'ajout du CO_2 :

5. Concernant la combustion de l'éthane (réaction 4); Supposons un mélange de 1 mole d'éthane, 1 mole d'oxygène et 1 mole de CO_2 . Calculez les valeurs maximales et minimales du degré d'avancement de la réaction ξ . Quelle est la quantité maximale d'eau formée sous ces conditions?

Réponse:

Quantité maximale d'eau formée:

PROBLÈME V PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES (20 POINTS)

1. Nous avons une solution aqueuse de NaCl (masse molaire = $58.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ayant un point d'ébullition mesuré de 375 K. Calculez le point de congélation et la pression osmotique à 300 K.

Donnés: constante ébullioscopique de l'eau: $0.512 \text{ K}\cdot\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; constante cryoscopique de l'eau: $1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; densité de l'eau: $1 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Réponse:

Point de Congélation:

Pression Osmotique:

2. Lorsque 2.00 g de NaCl sont dissous dans 200 g du solvant A, le point de congélation de A est abaissé de 0.250 K. Lorsque 1.50 g d'un monoélectrolyte Y inconnu sont dissous dans 125 g du même solvant A, le point de congélation A est abaissé de 0.200 K.

- (a) Trouvez le poids moléculaire de Y.

Réponse:

Poids moléculaire de Y:

- (b) Le point de congélation de A est de 12° C et son poids moléculaire est de 200. Trouvez l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{fus}H$ de A.

Réponse:

$\Delta_{fus}H(A) = \dots$

3. Parce que $\Delta_{mix}H = 0$ pour une solution idéale, l'origine de la diminution du potentiel chimique doit être un effet d'entropie. Expliquez l'élévation du point d'ébullition lorsqu'un soluté est présent en considérant le changement de l'entropie.

Réponse: