

Nom et Prénom : \_\_\_\_\_ n° SCIPER : \_\_\_\_\_

### PROBLÈME I ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA VAPEUR D'EAU (19/134 POINTS)

Un piston se déplace verticalement sans frottement dans un cylindre muni des résistances électriques chauffantes à ses parois internes. 1 kg d'eau liquide à 20 °C est placé dans ce cylindre et le piston touche parfaitement l'eau de telle façon que le volume fermé n'est occupé que de celle-ci. La pression appliquée par le piston est de 1 atm et demeure toujours constante.

Dans un premier temps, les résistances sont éteintes et on veut vaporiser lentement la totalité de l'eau liquide en placant le cylindre dans un thermostat.

1. A quelle température doit-on porter l'eau liquide pour la vaporiser complètement, et quelle quantité de chaleur est nécessaire pour passer de l'état initial à la vaporisation complète ? La température du système restera-t-elle constante durant la vaporisation ? Justifier.
2. Quel est le volume occupé par la vapeur d'eau, considérée comme un gaz parfait, juste après la vaporisation ?
3. Quel est le travail échangé avec l'extérieur ? En déduire la variation d'énergie interne du système. Remarque : ce travail est égal au travail échangé uniquement par la phase gazeuse qui se forme.

Ensuite, on isole thermiquement les surfaces externes du piston et du cylindre. On enlève le cylindre du thermostat et allume les résistances électriques afin de doubler lentement la température (en °C) à laquelle on a porté l'eau liquide en chauffant la vapeur.

4. Justifier pourquoi l'eau ne peut pas se liquéfier durant cette transformation.
5. Calculer le volume final du cylindre et justifier soigneusement la nature de la deuxième transformation.

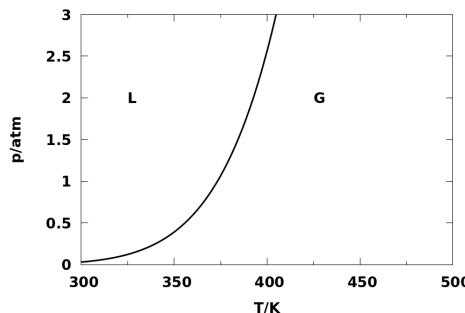
Données :

Masse molaire de l'eau :  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de l'eau :  $2257 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

Capacité calorifique de l'eau liquide sous pression constante :  $4.185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

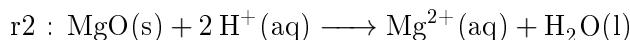
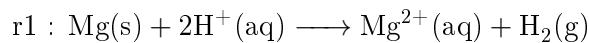
Une partie du diagramme de phase de l'eau :



Nom et Prénom : \_\_\_\_\_ n° SCIPER : \_\_\_\_\_

PROBLÈME II THERMOCHIMIE - OXYDE DE MAGNÉSIUM (22/134 POINTS)

On cherche à déterminer l'enthalpie molaire standard d'oxydation du magnésium solide  $\Delta_{\text{oxy}}H_{298}^{\ominus}$  à l'aide des réactions suivantes :



1. Donner la définition générale d'une réaction de formation et énoncer la loi de Hess. Définir les termes nécessaires.
2. Ecrire la réaction équilibrée d'oxydation du magnésium solide (réaction du magnésium solide avec du dioxygène gazeux), sachant qu'il se forme uniquement de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO(s)}$ .
3. En tenant en compte la réaction de formation de l'eau sous forme liquide, donner l'expression de l'enthalpie molaire standard d'oxydation du magnésium  $\Delta_{\text{oxy}}H_{298}^{\ominus}$  en fonction des données du problème. Donner la valeur numérique et commenter sur le signe. Que représente cette variation d'enthalpie ?
4. Est-ce que cette réaction d'oxydation est thermodynamiquement spontanée à 298 K sous 1 bar ?
5. Quelle est la valeur de l'enthalpie molaire standard d'oxydation du magnésium à 100 °C ?

Données :

Masse atomique d'oxygène :  $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse atomique du magnésium :  $24.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

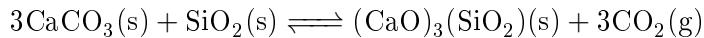
Réaction	$\Delta_rH_{298}^{\ominus} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
formation $\text{H}_2\text{O(l)}$	-285
r1	-435
r2	-88.3

Constituant	$C_{p,m}^{\ominus} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^{\ominus} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{O}_2(\text{g})$	$31 - 20 \cdot 10^{-3} \cdot T$	205.2
$\text{Mg(s)}$	$27 - 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot T$	32.7
$\text{MgO(s)}$	$47 + 6 \cdot 10^{-3} \cdot T$	26.9

Nom et Prénom : \_\_\_\_\_ n° SCIPER : \_\_\_\_\_

PROBLÈME III PRODUCTION DE L'ALITE (22/134 POINTS)

Le ciment est un composé solide en poudre qui, mélangé à de l'eau, réagit et acquiert, en quelques jours, une résistance mécanique élevée. Hormis la chaux ( $\text{CaO}$ ) qui est son constituant principal, l'alite ( $\text{CaO}_3(\text{SiO}_2)$ ), une phase minérale, est importante pour satisfaire les propriétés hydrauliques. L'alite peut être produite selon la réaction équilibrée suivante (le  $\text{CaCO}_3$  est apporté par des roches calcaires et le  $\text{SiO}_2$  par du sable) :



1. Calculer la constante  $K^\ominus$  de cet équilibre à 298 K, puis à 1700 K (l'influence des  $C_p$  est négligée). Que pouvez-vous en conclure ?
2. L'augmentation de pression à volume constant aurait un effet similaire que l'augmentation de la température ? Expliquer qualitativement.

Du  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et du  $\text{SiO}_2(\text{s})$  sont introduits dans une enceinte de volume fixe ( $V_r = 10\text{ L}$ ) préalablement mise sous vide et la température est portée à 1700 K.

3. La valeur du degré d'avancement de la réaction à l'équilibre dépend-t-il des quantités initiales des  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et  $\text{SiO}_2(\text{s})$  ? Justifier en trouvant la formule littérale du degré d'avancement à l'équilibre en fonction du volume du réacteur  $V_r$ , la température  $T$ , la constante d'équilibre  $K_T^\ominus$  et les quantités initiales des réactifs (la réponse finale ne dépendrait pas forcement de tous les paramètres ci-dessus).
4. Calculer la pression de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et la masse de  $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)(\text{s})$  obtenues à l'équilibre.
5. Quelles sont les masses minimales de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et de  $\text{SiO}_2(\text{s})$  à introduire dans l'enceinte afin que l'équilibre puisse être atteint ?

Données :

Constituant	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ (kJ·mol $^{-1}$ )	$S_{298}^\ominus$ (J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ )	M (g·mol $^{-1}$ )
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206	92.80	100
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910	41.80	60
$(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)(\text{s})$	-2930	83.60	228
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	213.43	44

Nom et Prénom : \_\_\_\_\_ n° SCIPER : \_\_\_\_\_

PROBLÈME IV THERMODYNAMIQUE DU CORPS PUR : LE R22 (30/134 POINTS)

Le chlorodifluorométhane,  $\text{CHClF}_2$  ou R22 selon la liste de réfrigérants, est un hydrochlorofluorocarbure utilisé généralement dans des applications de climatisation. Il se trouve sous forme solide, liquide ou gazeuse selon les conditions de pression et température.

1. Représenter schématiquement le diagramme de phase ( $p, T$ ) de ce corps pur. Préciser l'état physique des différentes phases de part et d'autre des différentes courbes de transition, donner les noms de ces transitions ainsi que des points qui se trouvent au début et la fin de la courbe de transition liquide-gaz.
2. Représenter schématiquement le diagramme ( $p, V$ ) pour les phases liquide et gazeuse de ce corps pur. Préciser où chaque phase est présente, tracer quelques isothermes et donner le sens croissant des températures.
3. Après avoir précisé les approximations effectuées, montrer que l'équation de la courbe de vaporisation relative à l'équilibre liquide/vapeur de  $\text{CHClF}_2$  est de la forme  $\ln p = A/T + B$  (on supposera connue l'équation de Clapeyron donnant la pente,  $dp/dT$ , en chaque point de la courbe). Calculer A et B ainsi que l'enthalpie de vaporisation en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
4. La valeur maximale d'exposition (VME) au  $\text{CHClF}_2$  admise dans les locaux de travail est de  $3600 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Dans un atelier de  $400 \text{ m}^3$  de volume à  $25^\circ\text{C}$ , un agent a laissé ouvert un réservoir contenant  $30 \text{ kg}$  de  $\text{CHClF}_2$  liquide. Si l'on suppose que les vapeurs de  $\text{CHClF}_2$  se répartissent de façon homogène dans l'atelier, sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve le  $\text{CHClF}_2$  ? Vérifier si la valeur maximale d'exposition est atteinte dans l'atelier.
5. On supposera dans cette seule question que le  $\text{CHClF}_2$  gazeux est régi à haute pression par l'équation d'état de Van der Waals. Pour une mole de gaz, celle-ci s'écrit :  $(p + a/V^2)(V - b) = RT$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives non nulles. On rappelle que l'isotherme critique (isotherme qui passe par le point critique) dans le plan ( $p, V$ ) possède, au point critique, un point d'inflexion à tangente horizontale. Déterminer, en fonction de  $a$  et  $b$ , le volume, la température et la pression critiques ( $V_c$ ,  $T_c$  et  $p_c$ ).

Données :

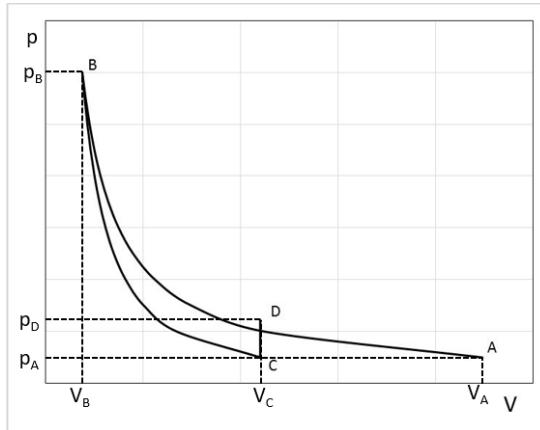
Masse molaire de  $\text{CHClF}_2$  :  $86.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pression de vapeur saturante de  $\text{CHClF}_2$  en fonction de la température :

T( $^\circ\text{C}$ )	-40.8	-20
$p_{sat}(\text{CHClF}_2)$ (atm)	1	2

## PROBLÈME V TRANSFORMATIONS SUCCESSIVES D'UN GAZ PARFAIT (41/134 POINTS)

Dans la suite, un gaz parfait diatomique ( $\gamma = \frac{7}{5}$  et  $C_{V,m} = 20.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) sera pris comme système de référence.  $n$  moles de ce gaz initialement dans un état A (température  $T_A$  et volume  $V_A$ ) subissent une suite de transformations, représentées dans le diagramme  $(p, V)$  ci-dessous, leur faisant décrire un cycle dans le sens ABCDA.



1. Le cycle décrit est un cycle moteur ou récepteur ? Justifier.
2. La transformation AB est une transformation isotherme, tandis que la transformation BC est adiabatique. Montrer formellement, dans le domaine montré sur la figure, pourquoi AB est au-dessus de BC.
3. De quel type est la transformation CD ? Justifier.
4. Pour la transformation DA (non représentée sur le diagramme ci-dessus), les informations disponibles sont qu'elle est brutale et rapide, de telle sorte qu'il n'y a pas de chaleur échangée avec l'extérieur. Quel type de transformation est-ce donc ?
5. Exprimer  $W_{AB}$ ,  $\Delta U_{AB}$ ,  $Q_{AB}$ ,  $V_C$ ,  $T_C$ ,  $W_{BC}$ ,  $\Delta U_{BC}$ ,  $W_{CD}$  en fonction de  $n$ ,  $p_A$ ,  $V_A$ ,  $T_A$ ,  $p_B$ ,  $C_{V,m}$ ,  $R$  et  $\gamma$ .
6. Donner les valeurs numériques pour les quantités précédentes pour  $n = 0.5 \text{ mol}$ ,  $V_A = 44.8 \text{ L}$ ,  $T_A = 0^\circ\text{C}$ ,  $p_B = 3 \text{ atm}$ .
7. Quelle est la valeur numérique de  $T_D$  si la pression externe durant la transformation DA est de  $p_A$ .
8. Donner deux façons pour calculer numériquement l'entropie créée pendant la transformation DA. Donner la valeur numérique en utilisant l'une des deux.