

## Physique générale : Thermodynamique – PHYS-106(i)

Examen 2020 – 07/08/2020

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

Nombre d'intercalaires : \_\_\_\_\_

- La durée de l'examen est de trois heures.
- Vous avez droit à un formulaire (une page A4, recto/verso) et une simple calculatrice sans option de stockage alphanumerique.
- Tout outil de communication est interdit.
- Notez votre nom, prénom et numéro SCIPER sur chaque feuille de l'examen et sur chaque intercalaire.
- Le barème est donné à titre approximatif.

Constantes et conditions à utiliser :

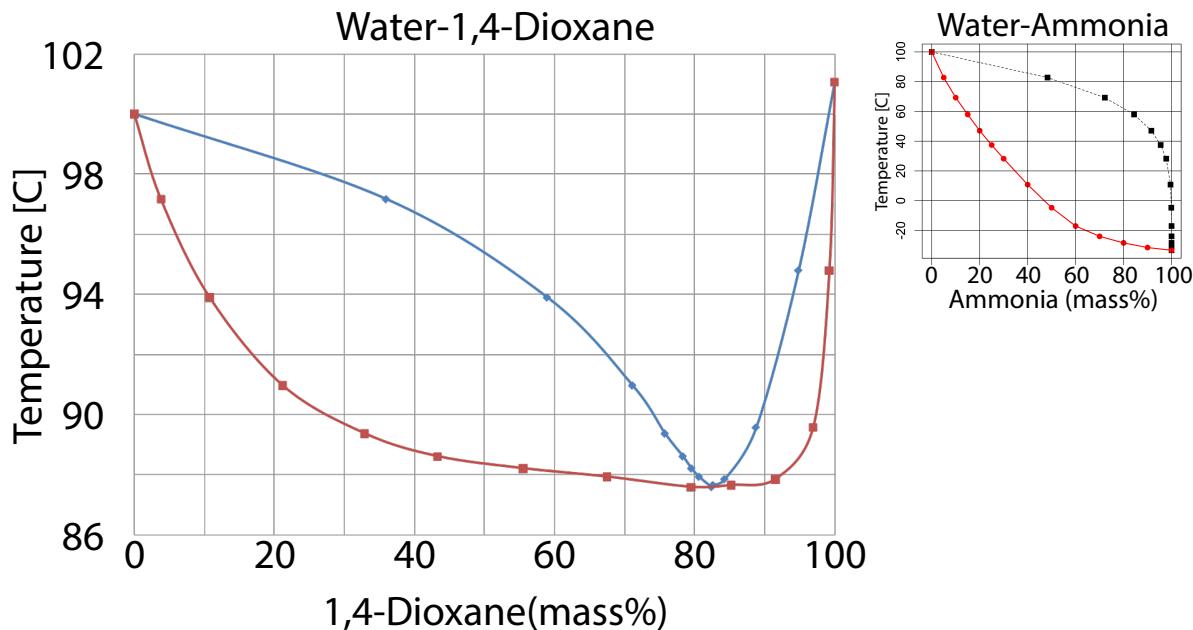
- Tous les gaz sont supposés parfaits sauf si spécifié différemment.
- Constante des gaz parfaits :  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Conditions standards: 298 K et 1 bar
- Unités de pression : 1 atm = 101325 Pa ; 1 bar =  $10^5$  Pa ; 1 atm = 760 mm Hg
- Unités de température : 273 K = 0 °C

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

PROBLÈME I DISTILLATION FRACTIONNÉE (15/150 POINTS)

On donne ci-dessous les diagrammes de phase des solutions aqueuses d'ammoniac et de 1,4-dioxane.

1. On suppose une solution aqueuse avec une fraction massique en 1,4-dioxane de 0,1. Quelle est la composition de la vapeur formée quand la solution est portée à ébullition (trouvez-la graphiquement sans calcul) ?
2. Combien d'étapes de distillation sont nécessaires pour obtenir une pureté maximale en 1,4-dioxane en partant de la solution aqueuse précédente (fraction massique initiale en 1,4-dioxane de 0,1) ? Quelle est la fraction massique en 1,4-dioxane à ce point ? Commentez.
3. Comparez ce résultat avec celui obtenu après distillation d'un mélange eau-ammoniac partant de la même fraction massique initiale en ammoniac ; quelles sont les différences principales, leur origine et quelles sont les conséquences dans le contexte de la distillation ?
4. La constante ébullioscopique de l'eau est inférieure à celle de 1,4-dioxane. Spéculez comment le diagramme de phases correspondant changerait après la dissolution d'un sel dans la solution. Comment ceci affecterait-il le résultat de la distillation ?



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

## PROBLÈME II LE GLUCOSE (20/150 POINTS)

1. Les êtres vivants utilisent le glucose comme source d'énergie. Cette énergie est libérée par la réaction de glycolyse enzymatique qui conduit à l'acide lactique (dont l'accumulation dans les muscles est à l'origine des courbatures) selon :



- (a) Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C et sous 1 bar.
- (b) Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 37 °C et sous 1 bar.
- (c) Le rendement bioénergétique de cette réaction est de 20%. Combien de grammes de glucose faudrait-il qu'une alpiniste saine (dont la masse, équipement compris, est 80 kg) mange pour monter de Zermatt (altitude de 1600 m) au sommet du Cervin (altitude de 4478 m), en ne consommant que cela ?
2. La pression osmotique dans les cellules du corps humain est d'environ de 7.8 bar. Expliquez qu'est-ce qui se passe avec nos cellules si on boit de l'eau pure, ou de l'eau de mer (molalité totale de sels de 1.1 mol/kg d'eau, supposant un facteur van't Hoff effectif de 1).
3. Quelle masse de glucose doit être dissoute dans 1 L d'eau pour préparer un boisson isotonique ? Quelle est celle-ci de NaCl ? Commentez.

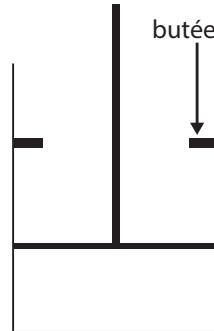
Données :

Nom du corps pur et état physique	Formule	M (g·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{p,298}^\ominus$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	180	-1259.8	225
Acide lactique	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	90	-697.0	127.8
Chlorure de sodium	NaCl(s)	58.5		

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

## PROBLÈME III ETATS D'UN MÉLANGE AIR/ÉTHANOL (25/150 POINTS)

Dans un laboratoire on étudie un cylindre avec un piston qui est libre de se mouvoir jusqu'à un volume *maximum* du cylindre de  $V_{max} = 8 \text{ L}$  (délimité par les butées telles que représentées sur la figure ci-contre). Dans ce cylindre on introduit 0.200 mol d'air à pression atmosphérique et température ambiante, ainsi définissant l'état A. On introduit ensuite 7 cm<sup>3</sup> d'éthanol liquide, on laisse l'équilibre s'établir (état B). L'état C est finalement obtenu en chauffant le contenu jusqu'à une température de 85 °C. Avant d'atteindre cette température, le piston arrive en butée.



1. Quel est le volume occupé par l'air à l'équilibre à l'état A ?
2. En supposant que l'éthanol n'est pas totalement vaporisé, déterminez pour l'état B :
  - (a) la pression partielle de l'éthanol,
  - (b) la pression partielle de l'air,
  - (c) le volume occupé par la phase gazeuse,
  - (d) le nombre de moles d'éthanol à l'état liquide et à l'état gazeux.
3. Pour l'état C, déterminez :
  - (a) la pression partielle de l'éthanol, ainsi que le nombre de moles d'éthanol en phase gazeuse et en phase liquide,
  - (b) la pression partielle de l'air.
  - (c) La pression totale obtenue est-elle cohérente avec une position du piston en butée ?

Données :

Pression de vapeur saturante de l'éthanol en fonction de la température :

T(°C)	15	25	45	55	65	75	85	95
p <sub>sat</sub> (EtOH) (atm)	0.039	0.071	0.207	0.337	0.534	0.824	1.240	1.826

Masse volumique de l'éthanol liquide : 0.790 g·cm<sup>-3</sup>Masse molaire de l'éthanol : 46 g·mol<sup>-1</sup>

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

## PROBLÈME IV CHALUMEAU (30/150 POINTS)

Un chalumeau est alimenté par du gaz de ville, que l'on assimilera à du méthane pur ( $\text{CH}_4$ ), à  $T = 298$  K. Ce combustible est mélangé avec de l'air (composition molaire : 20% d' $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$ ), également à  $T = 298$  K. On se propose de calculer la température maximale de flamme obtenue.

1. Ecrire la réaction de combustion de 1 mole de méthane en présence de dioxygène avec formation de vapeur d'eau. Calculer, pour 1 mole de méthane,  $\Delta_r H_{298}^\ominus$ ,  $\Delta_r S_{298}^\ominus$  et  $\Delta_r G_{298}^\ominus$  pour cette réaction à 25 °C et 1 bar.
2. Sous une pression de 1 bar, sous quelle condition de température cette réaction est-t-elle spontanée (on considérera que les grandeurs  $\Delta_r H^\ominus$  et  $\Delta_r S^\ominus$  sont ici indépendantes de la température) ? Commenter la valeur trouvée.
3. La température maximale de flamme est définie comme suit : On suppose que la réaction de combustion se passe à  $T$ , température identique à celle des réactifs. Ensuite, en première approximation, la chaleur libérée est totalement absorbée par les produits et les autres substances inertes afin d'élèver leur température de  $T$  à  $T_f$ , la température maximale de flamme. Trouver l'expression littéraire de cette dernière lors de la combustion de  $n$  moles de méthane sous 1 bar en présence d'air en quantité stoechiométrique.
4. Quelle est la valeur pour 1 mole de méthane ? Cette température dépend-elle de la quantité de méthane que l'on brûle ?

Données (Valeurs à 298 K et sous 1000 mbar; tous les gaz seront assimilés à des gaz parfaits avec  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$  et  $C_p/C_V = \gamma = 7/5$ ) :

Composé	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$
Etat	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
$\Delta_f H^\ominus$ (kJ·mol $^{-1}$ )	-393.5	-241.8	0	0	-74.80
$S^\ominus$ (J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ )	213.8	188.8	205.2	191.6	186.3

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

**PROBLÈME V LES TRANSFORMATIONS D'UN GAZ PARFAIT (30/150 POINTS)**

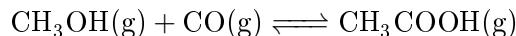
Un gaz parfait monoatomique ( $C_{V,m} = 12.48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $C_{p,m} = 20.80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) initialement dans l'état A pour lequel  $p_A = 2.5\cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_A = 20 \text{ L}$  et  $T_A = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ , subit successivement les transformations suivantes :

- une transformation isochore réversible jusqu'à l'état B tel que  $T_B = 177 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
  - une détente isotherme réversible jusqu'à l'état C, jusqu'à  $V_C = 2.5 V_B$ ,
  - une transformation adiabatique réversible jusqu'à l'état D pour lequel  $T_D = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ , et
  - une transformation irréversible pour le ramener à l'état A. Durant cette transformation, le gaz est soumis à une pression extérieure égale à  $p_A$ .
1. Précisez ou calculez les variables d'état du système étudié pour chacun des états d'équilibre A à D (composez un tableau contenant p, T, et V de chaque état du cycle).
  2. Calculez le travail  $W_i$  et la quantité de chaleur  $Q_i$  échangés, ainsi que la variation d'énergie interne  $\Delta U_i$  par le gaz lors de chacune des transformations en utilisant les propriétés des gaz parfaits et les caractéristiques de chaque transformation. Comment vérifier vos résultats ?
  3. Calculez la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_i$  associée à chacune des quatre transformations en utilisant les propriétés des gaz parfaits et les caractéristiques de chaque transformation. Comment vérifier vos résultats ?

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

## PROBLÈME VI CARBONYLATION DU MÉTHANOL (30/150 POINTS)

Le méthanol de formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$  est le plus simple des alcools. Il sert comme matière première pour la synthèse d'autres produits, l'acide acétique notamment. Pour cet exercice, nous nous intéressons à la réaction de formation d'acide acétique en phase gazeuse. De manière industrielle il est obtenu par carbonylation du méthanol (procédé Monsanto) :



1. Exprimez l'enthalpie libre standard ( $\Delta_r G_T^\ominus$ ) de cette réaction (formation de  $\text{CH}_3\text{COOH(g)}$ ) en fonction de T, en supposant que l'influence des capacités calorifiques est négligeable.
2. Calculer la constante d'équilibre  $K_T^\ominus$  pour les températures 600 K et 700 K. L'évolution de la valeur de  $K_T^\ominus$  avec la température était-elle prévisible ? Justifiez.
3. On part d'une mole de  $\text{CH}_3\text{OH}$  gazeux et d'une mole de CO gazeux dans un réacteur muni d'un piston mobile. Dans un premier temps, le volume du réacteur est maintenu constant.
  - (a) Exprimer le nombre de moles d'acide acétique formé en fonction de la constante d'équilibre  $K_T^\ominus$  et la pression totale à l'équilibre  $p_{tot,eq}$ .
  - (b) Calculer le rendement en acide acétique à 600 K et à 700 K si  $p_{tot,eq} = 1$  bar. Quelles sont les pressions partielles de chaque constituant dans le cas de 700 K ?
4. Afin d'améliorer le rendement à 700 K, après que l'équilibre s'établisse, on envisage de modifier le volume du réacteur.
  - (a) Faut-il augmenter ou diminuer ce dernier pour que le rendement soit meilleur ? Justifier sans calculs.
  - (b) Dans ce cas, quelle serait  $p_{tot,eq}$  si le rendement était égal à 0.9 à 700 K ?
  - (c) L'ajout d'un gaz inerte dans le réacteur à volume constant et à 700 K aurait un effet identique ?

Données :

Constituant	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^\ominus$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	M (g·mol <sup>-1</sup> )
CO(g)	-110.5	197.7	28
$\text{CH}_3\text{COOH(g)}$	-437.6	280.0	60
$\text{CH}_3\text{OH(g)}$	-201.5	239.8	32