

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

Examen 2022 – 24.06.2022

# Ne pas ouvrir avant le début officiel de l'examen

Nombre de feuilles supplémentaires : \_\_\_\_\_

- La durée de l'examen est de 3 heures et 30 minutes.
- Vous avez droit à un formulaire (une page A4, recto-verso, écrit à la main) et une simple calculatrice sans option de stockage alphanumérique.
- Tout outil électronique de communication est interdit.
- Un feuillet est fourni par exercice (**5 feuillets au total**). Noter votre nom, prénom et numéro SCIPER sur chaque feuillet et sur chaque feuille supplémentaire.
- Ne pas dégrafer les feuillets.
- 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 :  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 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

## Petits rapels :

- Equation d'état pour un gaz parfait:  $pV = nRT$
- Equation d'état pour un gaz de Van der Waals:  $\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Energie interne d'un gaz parfait monoatomique:  $U = \frac{3}{2}nRT$
- Capacité calorifique à volume constant d'un gaz:  $C_v = \frac{f}{2}nR$
- Formes différentielle et intégrale de l'équation Clausius(-Clapeyron) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{vap}H}{RT^2} = \frac{\Delta_{vap}S}{\Delta_{vap}V}$$
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Distribution 3D Maxwell-Boltzmann:

$$P_v = \frac{dp_v}{dv} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

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

**PROBLÈME I CALCUL DU PH (9/90 POINTS)**

Calculer le pH des solutions suivantes avant et après l'ajout de 100 mL de solution de 0.01 M NaOH.

1. 100 mL d'eau
2. 100 mL d'une solution de 0.02 M HCl
3. 100 mL d'une solution de 0.02 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
4. 100 mL d'une solution tampon, composée de 0.02 M HAc et 0.02 M NaAc

Le HCl et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont considérés comme des acides forts, et le NaOH est une base forte.

$$\text{pK}_a(\text{HAc}) = 4.76 ; \text{pK}_a(\text{HSO}_4^-) = 2$$

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

PROBLÈME II CYCLE DE CARNOT (22/90 POINTS)

1 mole d'un gaz parfait monoatomique subit les transformations suivantes d'un moteur de Carnot idéal, commençant à  $p_A = 10 \text{ atm}$  et  $T_A = 600 \text{ K}$  (état A):

- Expansion isotherme jusqu'à l'état B, avec  $p_B = 1 \text{ atm}$ .
- Expansion adiabatique jusqu'à l'état C, avec  $T_C = 300 \text{ K}$ .
- Compression isotherme jusqu'à l'état D
- Compression adiabatique jusqu'à l'état A.

1. Dessiner le cycle qualitativement dans un diagramme p-V, un diagramme p-T et un diagramme T-S, Légender les quatre états sur chaque graphe.
2. Présenter dans un tableau p (en atm), V (en Litres) et T (en K) pour les quatre points du cycle.
3. Calculer la chaleur échangée, le travail,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour chaque étape et pour le cycle complet. Présenter les résultats dans un tableau.
4. Calculer  $\Delta S$  pour les transformations A  $\rightarrow$  B, B  $\rightarrow$  C ainsi que l'efficacité de ce cycle.
5. Le travail produit par ce moteur est utilisé pour alimenter un réfrigérateur, également basé sur le cycle Carnot. Les températures froides et chaudes de ce deuxième cycle sont  $T_{froid} = 270 \text{ K}$  et  $T_{chaud} = 400 \text{ K}$ , et on utilise également 1 mole du même gas. Calculer la quantité de chaleur extraite du réservoir froid pendant un tour de ce processus et la quantité de chaleur déposée dans le réservoir chaud .

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

PROBLÈME III EVAPORATION DE L'EAU (17/90 POINTS)

On étudie des aspects thermodynamiques de l'évaporation de l'eau,



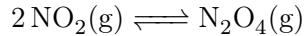
1. Dans un premier temps on suppose que la chaleur latente d'évaporation,  $\Delta H_{vap} = 43 \text{ kJ mol}^{-1}$ , est indépendante de la température entre 273 K et 373 K. Sachant que à 1 atm, l'eau bout à 100 °C, calculer la température d'ébullition de l'eau à 0.5 atm.
2. Est-ce que, à p = 1 atm, cette réaction est spontanée à toutes températures? Justifier.
3. En réalité la chaleur latente dépend de la température. Sachant qu'à 373 K la chaleur latente d'évaporation exacte est de  $\Delta H_{vap,373K} = 40.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ , trouver l'expression de  $\Delta H_{vap}$  en fonction de la température, et calculer  $\Delta H_{vap}$  pour T=150 °C et pour T=273 K.
4. On utilise du butane pour chauffer de l'eau. Lors de la combustion de butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), les seuls produits sont du  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie de réaction par mole de butane, en supposant que du butane et du dioxygène pure sont introduits à une pression de 1 atm et que la réaction prend place à 700 K.
5. En utilisant un tel four, et en supposant que les réactifs sont introduits à 700 K et les produits de la combustion évacués à 700 K, quelle quantité de butane est nécessaire pour chauffer 1 L d'eau de 298 K jusqu'à son point d'ébullition, puis l'évaporer entièrement sous une pression de 1 atm?

Substance	$C_{p,m}$ ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )	$\Delta_f H_{298K}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O(l)}$	75	-285
$\text{H}_2\text{O(g)}$	35	-242
$\text{CO}_2$	45	-393
$\text{O}_2$	31	
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	150	-126

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

**PROBLÈME IV DIMERIZATION DU NO<sub>2</sub> (18/90 POINTS)**

Le NO<sub>2</sub> est un gaz stable, mais il peut se dimériser pour former du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon



L'équilibre de cette réaction commence à être du côté produit lorsque la température est inférieure à 410 K. Afin de déterminer la constante d'équilibre  $K_p$  et  $\Delta H^\ominus$  de cette réaction, nous pouvons mesurer le volume d'un récipient contenant une quantité initiale fixe de NO<sub>2</sub>, à différentes températures et à pression constante. Nous supposerons que NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se comportent comme des gaz idéaux. La pression est supposée constante à p = 1 atm.

1. En supposant que  $2V$  soit le volume initial de NO<sub>2</sub> avant la réaction, et  $V_{eq}$  le volume du mélange à l'équilibre, exprimer  $K_p$  en fonction de  $V$  et  $V_{eq}$ .
2. L'expérience peut être conduite en mélangeant 8 mL de NO avec 4 ml de O<sub>2</sub> dans un récipient à T = 298 K pour produire le NO<sub>2</sub>. La température du mélange est portée à 430 K pour que NO et O<sub>2</sub> réagissent complètement (cette réaction est irréversible). Puis, la température est réduite jusqu'à 298 K, et on observe un équilibre entre le NO<sub>2</sub> et le N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le volume du mélange est 4.77 mL à cette température. Calculer quantitativement la valeur de  $K_p$  pour la réaction de dimerisation du NO<sub>2</sub>.
3. Si la température du mélange est réduite jusqu'à 50 °C au lieu de 298 K, le volume final est 5.67 mL. Calculer la valeur de  $K_p$  à cette température.
4. En supposant que  $\Delta H^\ominus$  est indépendant de la température sous ces conditions, calculer  $\Delta H^\ominus$ ,  $\Delta G^\ominus$  et  $\Delta S^\ominus$  à ces deux températures.
5. On imagine que quelqu'un fait cette expérience, mais, par accident, ajoute trop de O<sub>2</sub> dans le mélange d'origine. Expliquer qualitativement comment l'excès de O<sub>2</sub> pourrait affecter la réaction de dimérisation.

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

### PROBLÈME V FLUIDE SUPERCRITIQUE (24/90 POINTS)

Un fluide supercritique est une substance à une pression et température plus élevées que son point critique. Dans ce problème, nous étudirons les propriétés thermodynamiques du dioxyde de carbone lorsqu'il approche de son point critique.

1. Représenter schématiquement (qualitativement) le diagramme de phase ( $p, T$ ) du CO<sub>2</sub>. Indiquer sur le schéma: 1. L'état physique des différentes phases; 2. Les noms des transitions de phase (dans les deux sens) correspondant aux différentes courbes ; 3. Le point triple et le point critique.
2. Sur un diagramme (p vs V), représenter qualitativement des isothermes avec: 1. Une température plus haute que la température critique; 2. Une température plus basse que la température critique; 3. L'isotherme correspondant à la température critique. Légender le schéma en indiquant le sens croissant de la température.

1 mol de CO<sub>2</sub> est injecté dans un récipient dont le volume, la pression et la température peuvent être contrôlés. La relation entre la pression et le volume est mesurée à une température fixe, puis cette expérience est répétée à plusieurs températures différentes. Les résultats sont illustrés dans le graphe ci-dessous.

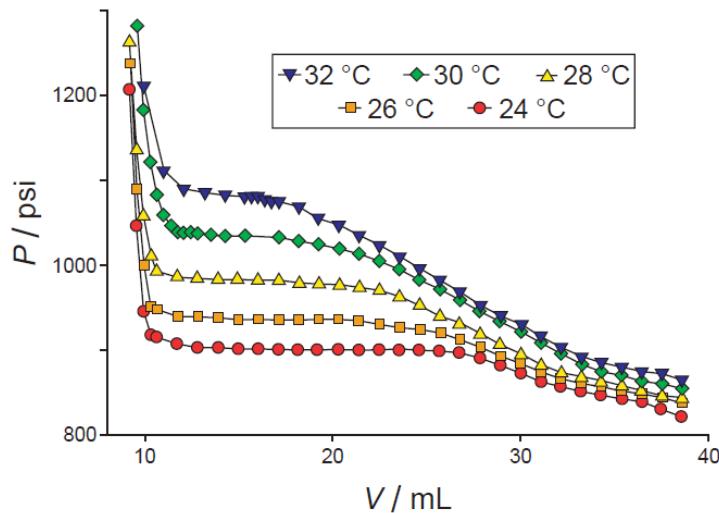


FIG. 1. Pression de CO<sub>2</sub> mesurée à différents volumes et températures, représentée dans un diagramme p-V

3. Expliquer comment lire graphiquement la pression de vapeur saturante et le changement de volume lors d'une transition du CO<sub>2</sub> gazeux vers CO<sub>2</sub> liquide à  $T = 26$  °C à partir de fig.??.

4. La relation entre la pression de vapeur saturante (en bar) du CO<sub>2</sub> et la température (en K) est donnée par la formule suivante:

$$p_{sat} = 3.94365 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 2.30041 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 4.66564 \cdot T - 326.994$$

Calculer la pression de vapeur saturante du CO<sub>2</sub> à 26 °C et 30 °C.

5. La différence de volume entre les phases liquide et gazeuse du CO<sub>2</sub> à différentes températures est donnée dans le tableau ci-dessous:

T(°C)	24	26	28	30
$\Delta V$ (mL)	17	15	10	5

A partir de ces données, calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  pour la transition gaz-liquide à  $T = 26$  °C et à  $T = 30$  °C. Quelle serait la valeur de  $\Delta S$  pour cette transition de phase à une température proche du point critique ?

6. Le CO<sub>2</sub> peut être décrit comme un gaz de Van der Waals, avec

$$a = 3.640 \text{ L}^2 \text{ bar/mol}^2, b = 0.04267 \text{ L/mol}$$

Calculer la pression d'une mole de CO<sub>2</sub> à  $T = 26$  °C et  $V = 1\text{L}$ . Calculer la pression d'une mole de CO<sub>2</sub> sous les mêmes conditions, mais en le traitent comme un gaz parfait. L'approximation d'un gaz parfait est-elle juste sous ces conditions ? Justifier la réponse.