

Physique générale : Thermodynamique – PHYS-106(i)

Examen 2024 – 21.6.2024

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) et une simple calculatrice sans option de stockage alphanumérique.
- Tout outil de communication est interdit.
- Notez 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
- constante de gravité : $g = 9.8 \text{ m s}^{-1}$

Petits rappels :

- Gaz parfait: $pV = nRT$
- Gaz de Van der Waals: $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Énergie 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) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{evap}}\bar{H}}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{evap}}\bar{S}}{\Delta_{\text{evap}}V}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{evap}}\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

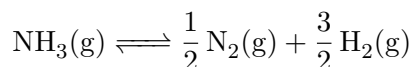
- Distribution 3D de Maxwell-Boltzmann:

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

PROBLÈME I DÉCOMPOSITION DE L'AMMONIAC

23P

La production d'hydrogène par décomposition de l'ammoniac représente une source d'hydrogène sans carbone. La réaction est la suivante :



A noter: Pour questions 1-5 on suppose ΔH^\ominus et ΔS^\ominus indépendant de la température

1. Calculer ΔH^\ominus , ΔS^\ominus et ΔG^\ominus de la réaction à 298 K.
2. Nous supposons que la réaction soit effectuée à 600 K dans un réacteur contenant initialement 1 bar de NH_3 mais aucun produit. Calculer ΔG^\ominus et la pression finale de NH_3 à l'équilibre.
3. Dans quelle plage de températures la réaction est-elle spontanée ?
4. La combustion de l'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{g})$) est utilisée pour chauffer le réacteur jusqu'à la température requise. Dans cette réaction, l'isopropanol réagit avec du $\text{O}_2(\text{g})$ pour former $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Formuler la réaction équilibrée et calculer la quantité d'isopropanol (en grammes) nécessaire pour chauffer 1 kg d'ammoniac à 600 K, en supposant que l'efficacité de chauffage est de 80 %. On fait l'approximation que la combustion de l'isopropanol se fait à 298 K. Cette approximation est-elle valide (justifier la réponse et expliquer comment le résultat changerait sans cette approximation).
5. Ayant atteint l'équilibre à 600 K, la pression totale du système est augmentée d'un facteur 5. Selon le principe de Le Chatelier, dans quelle direction la réaction évoluera-t-elle ? Justifier cette prédiction avec des calculs.
6. En réalité, ΔH^\ominus et ΔS^\ominus dépendent de la température. Dériver la formule décrivant la dépendance de ΔG^\ominus de la température et calculer ΔG^\ominus à 600 K. Comment ceci change les résultats des questions précédentes?

	$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})(298 \text{ K})$	$S^\ominus (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})$	$C_p (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.1	192.77	45.26
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191.61	30.1
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.68	29.32
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	-	-
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	-	-
$\text{O}_2(\text{g})$	0	-	-
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{g})$	-318.1	-	-

PROBLÈME II CYCLE DE PUISSANCE À VAPEUR

15P

Bien que le cycle de Carnot soit le cycle thermodynamique le plus efficace opérant avec deux thermostats, il n'est pas un modèle adapté pour les centrales à vapeur. Ces centrales fonctionnent selon la séquence de transformations suivante :

1. compression d'eau liquide par une pompe
2. chauffage et évaporation de l'eau pour former de la vapeur
3. expansion de la vapeur pour entraîner une turbine
4. condensation et rejet de chaleur pour récupérer l'eau liquide.

Ce cycle est bien décrit par un cycle de Rankine, défini par la séquence suivante de transformations réversibles :

- 1 → 2: Compression adiabatique de l'eau liquide dans la pompe.
- 2 → 3: Chauffage isobare de l'eau comprimée pour obtenir de la vapeur à une température T_3 .
- 3 → 4: Expansion adiabatique de la vapeur dans la turbine pour produire du travail.
- 4 → 1: Rejet de chaleur isobare de la vapeur qui se transforme en eau liquide dans un condenseur.

Le diagramme T-S de ce cycle est montré dans la fig.1. Le diagramme contient à la fois le cycle de Rankine (ligne rouge avec des flèches) et le diagramme de phase de l'eau (ligne bleue en pointillés). Nous étudions ce cycle avec les paramètres suivants : $p_1 = p_4 = 0.1$ bar; $p_2 = p_3 = 150$ bar; $T_1 = T_4 = 44$ °C; $T_2 = 50$ °C. Tous les calculs sont effectués pour 1 kg d'eau liquide à l'état 1. La vapeur d'eau peut être supposée se comporter comme un gaz parfait.

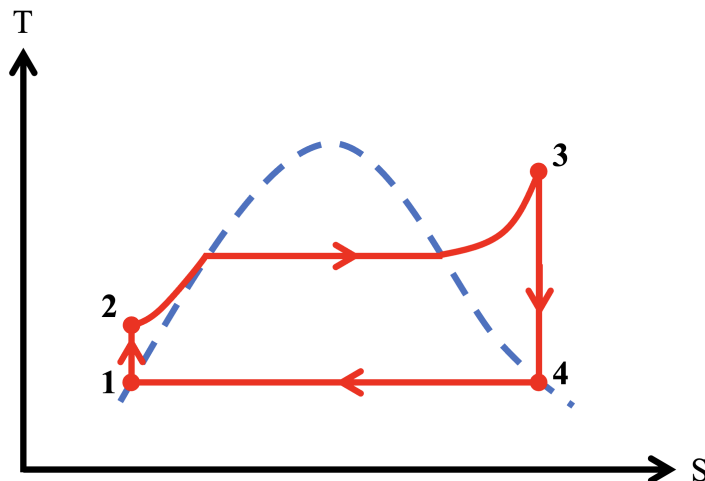


FIG. 1. Diagramme T-S du cycle de Rankine.

1. Dessiner un diagramme p-V du cycle de Rankine décrit. Le diagramme doit indiquer clairement les points 1 à 4 du cycle, la direction du cycle, la phase de l'eau le long des transitions, et les transferts (y compris la direction) de chaleur et de travail.
2. Calculer la température T_3 et la température d'ébullition de l'eau à la pression p_3 .
3. Calculer la chaleur Q_{in} , nécessaire pour amener l'eau de T_2 à T_3 .
4. Un problème pratique d'un cycle de puissance à vapeur est que l'eau peut se condenser pendant le processus de chauffage ($2 \rightarrow 3$), ce qui réduit la durée de vie et l'efficacité de la machine. On imagine maintenant une variante au cycle de Rankine pendant lequel l'eau est chauffée pour se transformer complètement en vapeur, mais ensuite elle n'est pas chauffée davantage. Par contre elle s'étend adiabatiquement jusqu'à la température initiale. Dessiner un nouveau diagramme T-S pour ce processus. Le diagramme doit indiquer clairement les points 1 à 4 du cycle, la direction du cycle, la phase de l'eau le long des transitions. Calculez la nouvelle chaleur Q'_{in} .

$f = 8$ (nombre de degrés de liberté de la vapeur d'eau)

$$\Delta H_{\text{evap}} = 2264.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$T_{\text{evap}} = 100 \text{ }^\circ\text{C à 1 bar}$$

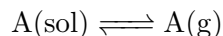
$$C_p(\text{liquide}) = 4181.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p(\text{vapeur}) = 1996 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

PROBLÈME III COMPOTEMENT NON LINÉAIRE DE LA LOI DE HENRY

12P

La loi de Henry, valable pour des solutés à très faibles concentrations, décrit la relation entre la pression partielle d'un soluté A et sa fraction molaire dans la solution, liée par la constante de Henry : $p_A = K_H \cdot x_A$. Pour les solutés volatils, cela peut également être compris comme la constante d'équilibre pour le transfert du soluté entre la phase gazeuse et la solution :

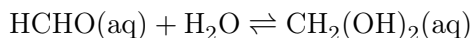


La constante d'équilibre de cette réaction a la formule suivante :

$$K_{eq} = \frac{p_A}{C_A}$$

où p_A est la pression de vapeur saturante de A et C est la molarité de l'espèce A en solution. On étudie une solution de HCHO dans de l'eau dé-ionisée à une molarité de $[HCHO] = 57.6 \mu M$, pour laquelle la pression partielle de HCHO au-dessus de la solution est de $2 \cdot 10^{-8}$ atm (à 298 K). La pression totale au-dessus de la solution est de 1 atm.

1. Relier la constante de Henry, K_H , à la constante d'équilibre pour ce processus. Calculer K_{eq} et K_H dans les conditions données.
Astuce : En supposant des concentrations très faibles, la quantité de HCHO en solution par rapport à la quantité d'eau peut être négligée ($n_{total} \approx n_{H_2O}$).
2. En utilisant la relation entre K_H et la constante d'équilibre, décrire formellement la relation entre K_H et la température.
Hypothèse : ΔH et ΔS sont indépendants de la température.
3. À 290 K, la pression partielle de HCHO est $1.1 \cdot 10^{-8}$ atm. Calculer K_H dans ces conditions. Ensuite, calculer ΔH et ΔS du processus.
Hypothèse : la molarité $[HCHO]$ est indépendante de la température.
4. En pratique, il est difficile de mesurer les constantes thermodynamiques car HCHO peut réagir avec l'eau selon l'équilibre suivant :



Comment la quantité totale de HCHO soluble dans l'eau change-t-elle en raison de cette réaction ?

PROBLÈME IV PRESSION OSMOTIQUE

15P

On imagine un tube avec un rayon intérieur de 10 mm qui est fermé par une membrane semi-perméable (laissant passer l'eau, mais bloquant tous les ions) à une extrémité et ouvert à l'autre extrémité, voir fig. 2. Ce tube est placé verticalement dans la mer (NaCl, 600 mM), avec la membrane au fond et l'extrémité ouverte en haut. À l'équilibre, toutes les forces au bas du tube (où se trouve la membrane semi-perméable) se compensent exactement, de sorte qu'on trouve une colonne d'eau douce s'élevant à l'intérieur du tube jusqu'à une hauteur h_i .

Nous supposons que la température du système et la pression atmosphérique sont de 298 K et 1 atm, respectivement.

Rappel: pression est défini comme $p = dF_{\perp}/dA$

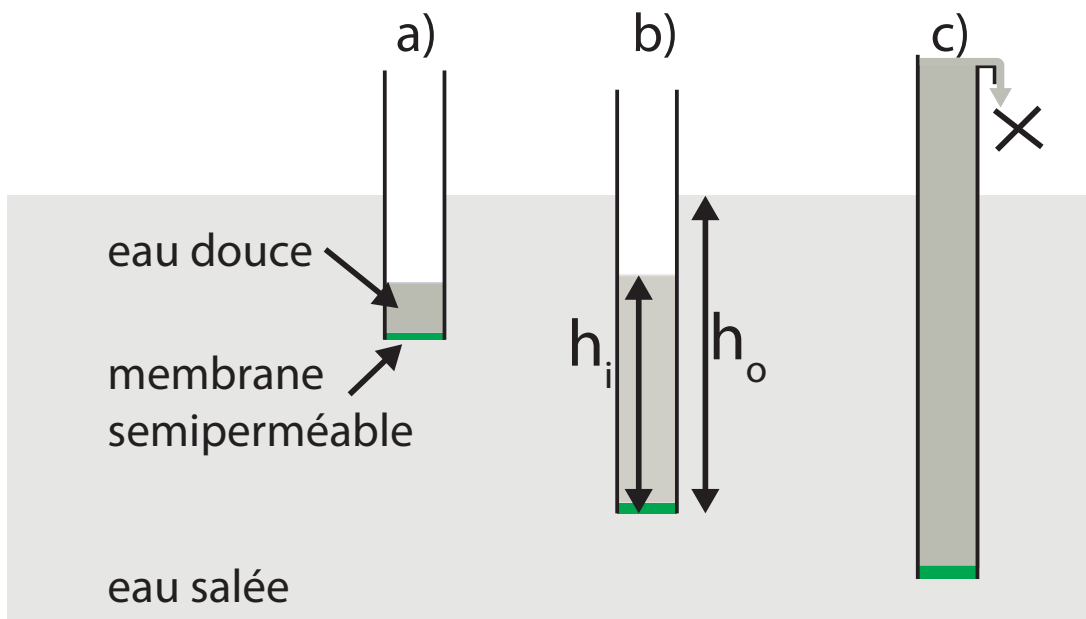


FIG. 2. Schéma de l'expérience.

1. Calculer la pression osmotique à travers la membrane semi-perméable. Quelle est la direction de la force résultant de la pression osmotique?
2. En descendant le tube dans l'eau salée, l'eau douce peut passer à travers la membrane semi-perméable et monter à l'intérieur du tube. Exprimer la hauteur h_i de la colonne d'eau au-dessus de la membrane à l'intérieur du tube en fonction de la profondeur de la membrane, h_o et des densités de l'eau douce et de l'eau salée (ρ_{douce} et $\rho_{\text{salée}}$, respectivement; voir ci-dessous).
3. Calculer h_i lorsque l'extrémité du tube est à 1 m et à 500 m sous la surface ($h_o = 1$ m et 500 m, resp.).
4. Interpréter (avec des mots) la signification physique d'une valeur négative h_i et d'une valeur positive h_i .
5. À mesure que h_o augmente, h_i augmente également. Existe-t-il une limite pour h_i dans un tel scénario ? À quelle valeur de h_o trouvons-nous $h_i = h_o$?
6. Si nous augmentons encore h_o , nous trouvons $h_i > h_o$, ce qui signifie que l'eau à l'intérieur du tube s'élève au-dessus du niveau de l'eau salée. Nous imaginons maintenant que nous enfouissons le tube suffisamment pour laisser le niveau dans le tube s'élever de 1.5 m au-dessus du niveau de l'eau salée et que nous coupons le tube à 1 m au-dessus du niveau de l'eau salée, de sorte que l'eau douce s'écoule du tube, comme illustré en fig. 2c. Nous collectons ensuite cette eau et la faisons passer (continuellement) sur une turbine pour la renvoyer dans l'eau salée afin de produire de l'électricité. Est-ce qu'il est possible de construire une telle machine (justifiez votre réponse)? Quelle sont les limitations techniques et/ou physiques qui nous en empêchent (écrivez un sommaire de vos arguments)?

Densité de l'eau douce : $\rho_{\text{douce}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$

Densité de l'eau salée : $\rho_{\text{salée}} = 1025 \text{ kg m}^{-3}$