

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

## Examen 2021 – Solutions

Règle générale : -0.5 si les unités sont incorrectes.

### Problème I - Etude thermodynamique de la vapeur d'eau (18/1354)

	Par le diagramme de phase, le changement de phase sous 1 atm a lieu à 373 K.	1
	Transformation isobare (réversible). Par le premier principe : $Q = \Delta H = \Delta H_{\text{éch}} + \Delta H_{\text{vap}} = m \cdot C_{p,M} \cdot \Delta m \cdot \Delta H_M$	2
1	$Q = 1000 \cdot 2257 = 2257 \text{ kJ}$	1
	Sous 1 atm la seule température pour laquelle on a coexistence des phases liquide/gazeuse est $T = 373 \text{ K}$ . Ainsi, la température reste constante durant la vaporisation.	1
2	La vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait : $V = \frac{nRT}{p}$	1
	$V = \frac{\frac{1000}{18} \cdot 8.314 \cdot 373}{101325} = 1.7 \text{ m}^3$	1
3	Par la remarque, on considère une transformation réversible isotherme et isobare (possible pour un gaz parfait comme le nombre de mole varie) : $\delta W = -p_{\text{ext}} dV = -pdV \rightarrow W = -p \cdot \Delta V = -p \cdot (V_f - V_i)$ -1 point if $V_i$ is wrong	2
	$W = -101325 \cdot (1.7 - 0) = -172.25 \text{ kJ}$	1
	1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique : $\Delta U = Q + W$	1
	$\Delta U = 2591.4 - 172.25 = 2419.15 \text{ kJ}$	1
4	La pression demeure toujours constante et vaut de 1 atm et la température augmente. Par le diagramme de phase, on se trouve exclusivement dans le domaine de la phase gazeuse.	2
	La transformation est une isobare (avec $n$ constante) puisque les résistances chauffantes sont placées au milieu extérieur de la vapeur d'eau.	1
5	Application de la loi de gaz parfait pour la transformation : $p_i = p_f \rightarrow \frac{nRT_i}{V_i} = \frac{nRT_f}{V_f} \xrightarrow{T_f = T_i + 100} V_f = \frac{T_i + 100}{T_i} \cdot V_i$	2
	$V_f = \frac{373 + 100}{373} \cdot 1.7 = 2.16 \text{ m}^3$	1

## Problème II - Thermochimie - Oxyde de magnésium (22/1354)

1	Une réaction de formation correspond à la réaction qui produit une mole d'un composé (dans la plupart de fois pris dans son état standard) à partir de ses éléments constitutifs (corps purs simples) pris dans leur états standards (formes les plus stables thermodynamiquement) (à la température T de travail).	2
	La loi de Hess se base sur le fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Ainsi, on peut calculer l'enthalpie de la réaction (à une température T) en passant par n'importe quel chemin fictif.	1
2	$Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow MgO_{(s)}$	2
	On applique la loi de Hess.	-
	Somme des réactions : $R_{oxy} = r_1 - r_2 + \text{formation de l'eau liquide}$	2
	$\Delta_{oxy}H_{298}^0 = \Delta_{r1}H_{298}^0 - \Delta_{r2}H_{298}^0 + \Delta_{H_2O(l)}H_{298}^0$	1
3	$\Delta_{oxy}H_{298}^0 = -631.7 \text{ kJ/mol}$	1
	$\Delta_{oxy}H_{298}^0 < 0$ , donc la réaction est exothermique	1
	Sous pression constante $\Delta_{oxy}H_{298}^0$ est égale à la chaleur libérée vers l'environnement puisque la 1 <sup>ère</sup> loi de la thermodynamique est applicable.	2
	$\Delta_rG_{298}^0 = \Delta_rH_{298}^0 - T \cdot \Delta_rS_{298}^0$ (définition de G)	1
	$\Delta_rS_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{298,i}^0$ (loi de Hess pour l'entropie – elle est une fonction d'état)	1
4	$\Delta_{oxy}G_{298}^0 = 1 \cdot 26.9 - 1 \cdot 32.7 - \frac{1}{2} \cdot 205.2 = -108.4 \text{ J/K.mol}$	1
	$\Delta_{oxy}G_{298}^0 = -631700 - 298 \cdot (-108.4) = -599.40 \text{ kJ/mol}$	1
	$\Delta_{oxy}G_{298}^0 < 0$ , d'où la réaction est spontanée (dans le sens direct) à 298 K sous 1 bar.	1
	On applique la loi de Kirchhoff : $\Delta_rH_T^0 = \Delta_rH_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu_i C_{p,m,i}^0(T) dT$	2
5	$\begin{aligned} \int_{298}^{373} \sum \nu_i C_{p,m,i}^0(T) dT &= \int_{298}^{373} \left( 47 - 27 - \frac{1}{2} \cdot 31 \right) dT + \int_{298}^{373} \left( 6 + 1.5 + \frac{1}{2} \cdot 20 \right) \cdot 10^{-3} \cdot T dT \\ &= \left[ 4.5 \cdot T + \frac{1}{2} \cdot 17.5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{298}^{373} = 777.84 \text{ J/mol} \end{aligned}$	2
	$\Delta_{oxy}H_{373}^0 = -631.7 + 0.778 = -630.92 \text{ kJ/mol}$	1

### Problème III - Production de l'alite (22/1354)

	$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_{298,i}^0$ (loi de Hess pour l'enthalpie – elle est une fonction d'état)	1
	$\Delta_r H_{298}^0 = 3 \cdot (-393) - 2930 - 3 \cdot (-1206) + 910 = 419 \text{ kJ/mol}$	1
	$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{298,i}^0$ (loi de Hess pour l'entropie – elle est une fonction d'état)	1
	$\Delta_r S_{298}^0 = 3 \cdot (213.43) - 83.60 - 3 \cdot (92.80) - 41.80 = 403.69 \text{ J/K.mol}$	1
	L'influence des Cp est négligée est donc $\Delta_r H_T^0$ et $\Delta_r S_T^0$ sont constantes est égales aux valeurs à T = 298 K	1
1	$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$ (définition de G)	1
	$\Delta_r G_{298}^0 = 419000 - 298 \cdot 403.69 = 298.7 \text{ kJ/mol}$	0.5
	$\Delta_r G_{1700}^0 = 419000 - 1700 \cdot 403.69 = -267.3 \text{ kJ/mol}$	0.5
	$\Delta_r G_{T,p} = 0 \rightarrow \ln(K_T^0) = -\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T}$	1
	$\ln(K_{298}^0) = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{298 \cdot R} \rightarrow K_{298}^0 = 4.4 \cdot 10^{-53}$	0.5
	$\ln(K_{1700}^0) = -\frac{\Delta_r G_{1700}^0}{1700 \cdot R} \rightarrow K_{1700}^0 = 1.6 \cdot 10^8$	0.5
	Il est recommandé de travailler à haute température pour obtenir un rendement élevé en $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)$ . (Prévisible par le Chatelier car la réaction est endothermique dans le sens direct.)	1
2	Par le principe de le Chatelier l'augmentation de pression va déplacer l'équilibre vers les réactifs car $n_{g,\text{réactifs}} < n_{g,\text{produits}}$ . D'où, l'effet de l'augmentation de pression n'est pas similaire, il est exactement l'opposé.	2
	Le tableau d'avancement de la réaction.	2
3	$K_T^0 = \prod_i a_i^{\nu_i} \xrightarrow{a_{\text{solide}}=1} K_T^0 = \left( \frac{p_{\text{CO}_2,\text{eq}}}{p^0} \right)^3 \xrightarrow{\text{Gaz Parfait}} \xi_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{p^0 \cdot V_r}{R \cdot T} \cdot \sqrt[3]{K_T^0}$	2
	Non, le degré d'avancement à l'équilibre ne dépend pas de quantités initiales des réactifs.	1
	$p_{\text{CO}_2,\text{eq}} = p^0 \cdot \sqrt[3]{K_{1700}^0} = 546 \text{ bar}$	1
4	$n_{(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)} = \xi_{\text{eq}} = 12.87 \text{ mol à T=1700 K et V = 10 L} \xrightarrow{n = m/M} m_{(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)} = 2.94 \text{ kg}$	1
	Les quantités minimales sont les quantités stœchiométriques afin d'atteindre les conditions d'équilibre comme sont calculées à la question 4 (par le tableau d'avancement).	1
5	$n_{\text{CaCO}_3} = 3 \cdot \xi_{\text{eq}} = 38.63 \text{ mol à T=1700 K et V = 10 L} \xrightarrow{n = m/M} m_{\text{CaCO}_3} = 3.86 \text{ kg}$	1

$n_{SiO_2} = \xi_{eq} = 12.87 \text{ mol à } T=1700 \text{ K et } V = 10 \text{ L} \xrightarrow{n = m/M} m_{SiO_2} = 0.77 \text{ kg}$	1
---	---

**Problème IV - Thermodynamique du corps pur : chlorodifluorométhane (31/1354)**

1		$8 \times 0.25$ $+ 2 = 4$
		$4 \times 0.25$ $+ 1 + 2 = 4$
2	<p>Le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant le volume molaire de la phase gazeuse (1)</p> <p>La phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait (2)</p> <p>L'enthalpie de vaporisation molaire est indépendante de la température (3)</p>	1
3	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m(T)}{T(V_{g,m} - V_{l,m})} \xrightarrow{(1)} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m(T)}{T \cdot V_{g,m}} \xrightarrow{(2)} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m(T) \cdot p}{R \cdot T^2}$ $\xrightarrow{(3)} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m \cdot p}{R \cdot T^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R \cdot T^2} dT$ $\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta_{vap}H_m}{R \cdot T^2} dT \Rightarrow \ln(p) = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(p^*) + \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T^*}$ $\Rightarrow \ln(p) = \frac{A}{T} + B$	1.5

	<p>Application de la formule intégrée aux deux points de référence (puisque la pression est en atm, les constantes A et B seront spécifiques pour cette unité) :</p> $\begin{cases} \ln(1) = \frac{A}{232.2} + B \\ \ln(2) = \frac{A}{253} + B \end{cases} \Rightarrow A = -1957.7 \text{ K et } B = 8.43$ <p>et <math>\Delta_{vap}H_m = 16.28 \text{ kJ/mol}</math></p>	3
	<p>Si tout se vaporise (par la loi des gaz parfaits) :</p> $p = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{30000 \cdot 8.314 \cdot 298}{86.5 \cdot 400} = 2148.3 \text{ Pa} = 0.021 \text{ atm}$ <p>A 298 K la pression de vapeur saturante (par la question 3) :</p> $p_{vap} = e^{\frac{-1957.7}{298} + 8.43} = 6.42 \text{ atm}$	2
4	<p><math>p &lt; p_{vap}</math>. On n'a pas d'équilibre L/G. Ainsi, tout se vaporise.</p> <p>[Approche acceptable si on trouve le nombre de moles pour satisfaire <math>p_{vap}</math> (105017.26 mol) et le comparer avec la quantité initiale (346.82 mol)]</p> <p>Valeur d'exposition : <math>\frac{30 \cdot 10^6 \text{ mg}}{400 \text{ m}^3} = 75000 \text{ mg/m}^3</math>.</p> <p>VE &gt; VEM, ainsi, la valeur maximale est dépassée.</p>	1
	$p(V) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow p_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}$	2
	$p'(V) = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad p'_c(V_c) = 0 \Rightarrow -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$	2
5	$p''(V) = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad p''_c(V_c) = 0 \Rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$	2
	<p>Par la résolution du système : <math>V_c = 3b</math>, <math>T_c = \frac{8a}{27bR}</math> et <math>p_c = \frac{a}{27b^2}</math></p> <p>On peut aussi dériver la fonction d'état sous la forme <math>f(p, V, T) = 0</math> par rapport à V et aboutir aux mêmes résultats.</p>	3

### Problème V - Etude de transformations successives d'un gaz parfait (42/1354)

1	Le cycle est un cycle récepteur puisque on parcourt les points dans le sens anti-horaire (trigonométrique).	2
2	<p>1<sup>ère</sup> façon :</p> <p>Soit <math>p_E</math> entre <math>p_B</math> et <math>p_A=p_C</math>. Pour cette pression et le point B (point commun de l'isotherme et l'adiabatique) on vérifie les relations caractéristiques.</p> $\begin{cases} p_B V_B = p_E V_{E'} \\ p_B V_B^\gamma = p_E V_{E''}^\gamma \end{cases}$ <p>On doit comparer les deux volumes finaux.</p> $V_{E''} = V_{E'} e^{(1-\frac{1}{\gamma}) \ln(\frac{p_E}{p_B})}$ $\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) > 0 \text{ comme } \gamma > 1, \ln\left(\frac{p_E}{p_B}\right) < 0 \text{ comme } p_E < p_B$ <p>D'où : <math>e^{(1-\frac{1}{\gamma}) \ln(\frac{p_E}{p_B})} &lt; 1</math> comme l'exposant est négatif. Ainsi, <math>V_{E''} &lt; V_{E'}</math>, qui implique AB est au-dessus de BC.</p> <p>2<sup>ème</sup> façon :</p> <p>Soit <math>V_E</math> entre <math>V_B</math> et <math>V_C</math>. On fait exactement le même raisonnement pour comparer les deux pressions finales.</p> $\begin{cases} p_B V_B = p_E' V_E \\ p_B V_B^\gamma = p_E'' V_E^\gamma \end{cases}$ <p>Qui donne :</p> $p_E'' = p_E' e^{(\gamma-1) \ln(\frac{V_B}{V_E})}$ $(\gamma - 1) > 0 \text{ comme } \gamma > 1, \ln\left(\frac{V_B}{V_E}\right) < 0 \text{ comme } V_B < V_E$ <p>D'où : <math>e^{(\gamma-1) \ln(\frac{V_B}{V_E})} &lt; 1</math> comme l'exposant est négatif. Ainsi, <math>p_E'' &lt; p_E'</math>, qui implique AB est au-dessus de BC.</p> <p>3<sup>ème</sup> façon qui n'est pas complet :</p> <p>Dans le domaine montré sur la figure AB et BC sont deux fonctions décroissantes. On peut observer graphiquement que la pente de BC est plus grande que celle de AB en tout point qui justifie le fait que cette dernière (dans ce domaine précis des abscisses) se trouve au-dessus de la première.</p>	8x0.5 + 1 = 5
3	Par le diagramme $V_C = V_D$ , la transformation est isochore (réversible).	1
4	La transformation décrite est adiabatique ( <i>il y n'y a pas de chaleur échangée avec l'extérieur</i> ) irréversible ( <i>brutale et rapide</i> ).	2

5	AB est une isotherme réversible $\rightarrow \Delta U_{AB} = 0$ pour un gaz parfait puisque $U = CvT$ .	1
	Et : $\delta W = -p_{ext}dV = -pdV \xrightarrow{\text{Gaz parfait et } T=cte} W_{AB} = -nRT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	2
	Donc, $W_{AB} = nRT_A \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$	2
	Par la première loi de la thermodynamique appliquée à la transformation AB : $\Delta U_{AB} = 0 = W_{AB} + Q_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = nRT_A \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right)$	2
	BC est une adiabatique réversible : $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$ Par le diagramme : $p_C = p_A$ Par AB : $V_B = \frac{p_A V_A}{p_B}$ D'où : $V_C = V_A \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1}$	2
	Par la loi des gaz parfaits au point C : $p_C V_C = nRT_C$ D'où : $T_C = \frac{p_A V_A}{nR} \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1} = T_A \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1}$	2
	BC est une adiabatique réversible : $Q_{BC} = 0$ On a un gaz parfait : $\Delta U_{BC} = nC_{V,m}(T_C - T_B)$ AB est une isotherme : $T_B = T_A$ D'où : $\Delta U_{BC} = nC_{V,m} T_A \left(\left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1\right)$	2
6	Par la première loi de la thermodynamique appliquée à la transformation BC : $\Delta U_{BC} = 0 + W_{BC} \Rightarrow W_{BC} = nC_{V,m} T_A \left(\left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1} - 1\right)$	1
	CD est une isochore réversible : $W_{BC} = 0$ puisque le volume ne varie pas.	1
7	Les paramètres qui ne sont pas donnés : $p_A = 0.25 \text{ atm}$ par la loi de GP au point A et $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ comme gaz parfait monoatomique.	2
	$W_{AB} = 2822 \text{ J}$ , $Q_{AB} = -2822 \text{ J}$ , $V_C = 22 \text{ L}$ , $T_C = 134.2 \text{ K}$ $\Delta U_{BC} = W_{BC} = -1442 \text{ J}$	5
7	La transformation DA est une adiabatique irréversible (+ CD isochore) : $\left\{ \begin{array}{l} Q_{DA} = 0 \\ \delta W = -p_{ext}dV \xrightarrow{\text{Irrév.}} W_{DA} = -p_A(V_A - V_C) \end{array} \right.$	2
	On a un gaz parfait : $\Delta U_{DA} = nC_{V,m}(T_A - T_D)$	1
	Par la première loi de la thermodynamique : $\Delta U_{DA} = 0 + W_{DA} \Rightarrow T_D = T_A + \frac{p_A(V_A - V_C)}{nC_{V,m}}$	1
	$T_D = 328.5 \text{ K}$	1

8	$dS = \delta S_{ext} + \delta S_{int}$ . La DA est une adiabatique irréversible donc : $S_{créée} = \Delta S_{DA}$	1
	S est une fonction d'état. Pour le cycle $\Delta S=0$ . D'où : $\Delta S_{DA} = S_{créée} = -\Delta S_{AB} - \Delta S_{BC} - \Delta S_{CD}$	1
	Ou on peut se limiter au passage du point D au point A. Puisque S est une fonction d'état, un chemin rév entre D et A donne $\Delta S_{DA}$ (pas d'entropie créée, seulement échangée avec l'ext). Exemple : une rév généralisée entre D et A ou une combinaison des deux rév entre D et A.	1
	$dS_{rév} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{nC_{V,m}dT + pdV}{T} = \frac{nC_{V,m}dT + \frac{nRT}{V}dV}{T}$ $\Rightarrow dS_{rév} = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_{DA} = nC_{V,m} [\ln T]_{T_D}^{T_A} + nR [\ln V]_{V_D}^{V_A}$	2
$S_{créée} = \Delta S_{DA} = 1.03 \text{ J/K}$		1