

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

Examen 2023 – 23/06/2023

# 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.
- 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 :

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

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

- 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 ETHANOL ET EAU

(20/100 POINTS)

Comment added in May 2024: In this problem we introduce Henry's constant in a different fashion than what was used in class. We had missed this in preparing the exam and unfortunately introduced confusion among the students.

We took our mistake into account when correcting the problem, which is why there are two paths described in the solutions. Note that only one of those correct (using  $K_H$  as defined in the problem), we counted the other one to eliminate the "confusion-factor" from the correction.

La volatilité des composés organiques et de leur transfert de masse entre une phase aqueuse et une phase gazeuse a des implications pratiques importantes, allant de la compréhension de la chimie des nuages à l'optimisation de certains processus industriels. Les lois de Henry et de Raoult sont des outils importants pour décrire l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide du solvant et du soluté. La constante de Henry en fonction de la température peut être exprimée comme suit :

$$\ln K_H = a + \frac{b}{T}$$

où  $T$  est la température en Kelvin et la constante de Henry,  $K_H$ , ici a une unité de  $\text{atm}^{-1}$ .  $a$  et  $b$  sont des constantes empiriques, spécifique pour chaque système. Les questions suivantes concernent les propriétés de l'éthanol en solution aqueuse.

Un mélange contenant 0,95 moles d'eau et 0,05 moles d'éthanol est placé dans un récipient avec une pression de 1 atm à 20 °C. La pression partielle d'éthanol mesurée est de 0,0109 atm.

1. Calculer la constante de Henry pour l'éthanol à cette température.
2. Etant donné que le point d'ébullition de l'eau à 1 atm est à 100 °C, calculer la pression de vapeur de l'eau à 20 °C.
3. Lorsque la température est portée à 60 °C, la pression partielle de l'éthanol est de 0,1424 atm. Calculer les coefficients  $a$  et  $b$ .
4. Les deux composés de ce mélange forment, pour une fraction molaire de l'éthanol de 0,04, un azéotrope positif.
  - Expliquer ce que c'est un azéotrope positif.
  - Dessiner un diagram  $p$  en fonction de la fraction molaire de l'éthanol en montrant la courbe d'ébullition, la courbe de rosée et le point azéotropique.
  - Expliquer la/les conséquence/s du point azéotropique si on essaye de séparer les deux solvants par distillation?

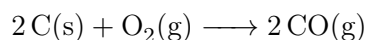
Donné: Enthalpie d'évaporation de l'eau  $\Delta_{\text{evap}}H(\text{eau}) = 40.67 \text{ kJ/mol}$

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

PROBLÈME II COMBUSTION DU CARBONE

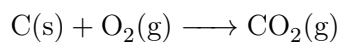
(20/100 POINTS)

Considérons un système avec un excès de C(s) et d'oxygène. Le carbone considéré ici est le graphite (la forme la plus stable sous conditions ambiantes), qui peut réagir avec l'oxygène comme suit :



1. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 298 K pour 1 mole d'oxygène consommé.
2. Pour un réacteur qui contient 5 moles de C(s) et 0,5 moles d'oxygène à 298 K, calculer la quantité de chaleur libérée lorsque la réaction se fait à 1000 K.

En présence d'un excès d'oxygène, la réaction suit un chemin différent :



3. Étant donné un système avec 1 mole de C(s) et 5 moles d'oxygène à 298 K, calculer la quantité de chaleur libérée lorsque la réaction se fait à 1000 K.
4. Comparez les deux cas. En supposant que la même quantité de C(s) est consommée, le système produira-t-il plus d'énergie dans le cas d'excès d'oxygène ou dans le cas d'excès de C(s) ?

**Données :**

Réactifs :

Espèce	$C_p^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
C(s)	8.527
O <sub>2</sub> (g)	29.355

Produits :

Espèce	$\Delta_f H_{298K}^\ominus (\text{kJ/mol})$	$C_p^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
CO(g)	-110.525	29.142
CO <sub>2</sub> (g)	-393.509	37.110

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

PROBLÈME III LES PHASES DE L'EAU

(30/100 POINTS)

L'eau existe généralement en trois phases : solide, liquide et gazeuse. Cependant, l'eau solide (la glace) est observée dans des formes différentes – avec des différentes densités – en fonction de la température et de la pression. On a donc des phases différentes de la glace. Comme dans un diagramme de phase solide-liquide-gas, il existent des courbes d'équilibre, indiquant les transitions de phase, et des points triples entre les différentes phases de la glace. L'objectif de ce problème est de comprendre la relation entre l'eau liquide, et les phases (I) et (III) de la glace .

La relation entre la température (en Kelvin) et de la pression  $p$  (en bar) des transitions de phase entre l'eau liquide et les eaux solides est donnée par la formule :

$$T(p) = a + b \times p + c \ln(p/p_0) + \frac{d}{p} + e\sqrt{p}$$

où  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  sont des coefficients empiriques, calculés à partir de données expérimentales, et  $p_0 = 1$  bar. Le point triple de l'eau *liquide*, *glace (I)* et *glace (III)* est à 251,16 K et 2080 bar. Les coefficients de  $T(p)$  de chaque transition de phase sont indiqués dans le tableau suivant.

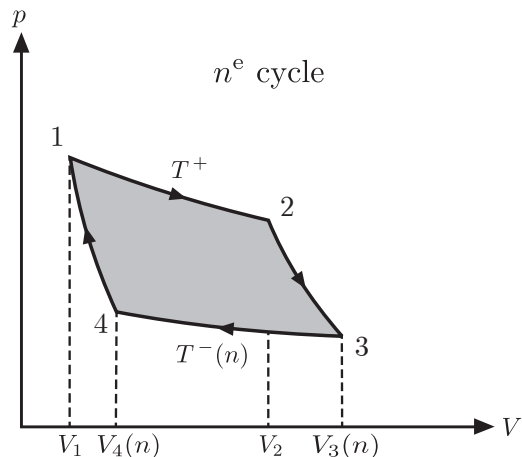
Transition de phase	a (K)	b (K bar <sup>-1</sup> )	c (K)	d (K bar)	e (K bar <sup>-1/2</sup> )
Liquide - glace(I)	273.0159	-0.0132	-0.1577	0	0.1516
Liquide - glace(III)	10.277	0.0265	50.1624	0.5868	-4.3288
glace(I) - glace(III)	18.9177	-0.3447	124.452	0.5709	0

1. A 254,5 K et 1 bar, *glace (I)* est observée. Si on augmente la pression à 1800 bar, *glace (I)* fond et devient liquide. Le volume d'une mole d'eau *liquide* à 254,5 K et 1800 bar est inférieur de 2,42 ml à celui de *glace (I)*. Calculer l'enthalpie molaire pour la transition de phase de *liquide* à *glace (I)*.
2. Si on augmente la pression jusqu'à environ 3000 bar (en gardant  $T = 254,5$  K), l'eau *liquide* se solidifie et se transforme en *glace (III)*. Quelle forme de glace a une densité plus grande, *glace (I)* ou *glace (III)* ? (justifier la réponse)
3. A 2100 bar et 247,07 K, *glace (I)* peut se transformer en *glace (III)*. La transformation de *glace (I)* en *glace (III)*, est-elle endothermique ou exothermique à cette pression ? (justifier la réponse)
4. Sur la base de toutes les informations ci-dessus, dessiner le diagramme de phase de *glace (I)*, *glace (III)* et *liquide*. Indiquer clairement le point triple et les phases sur le diagramme. (Pour simplifier: supposer que les lignes de transition de phase entre les états sont linéaires).

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

PROBLÈME IV CYCLE DE CARNOT PROGRESSIF

(30/100 POINTS)



On considère un système constitué de  $N$  moles de gaz parfait monoatomique contenu dans un cylindre fermé. Le gaz subit quatre processus réversibles (spécifié ci-dessous) formant un cycle réversible moteur de Carnot illustré dans le diagramme  $pV$  ci-dessus. Durant chaque cycle ditherme, le gaz est mis en contact avec une source chaude, qui est un thermostat à température fixée  $T^+$ , et avec une source froide rigide et fermée qui est constituée de  $N^-$  moles de gaz parfait diatomique. La source froide n'est pas un thermostat. Ainsi, la température de la source froide varie d'un cycle au suivant dû au transfert de chaleur avec le système.

Toutefois, dans ce modèle, on fait l'approximation que la température de la source froide est constante durant chaque cycle. Au début du  $n^e$  cycle, la température de la source froide est  $T^-(n)$ . Les quatre processus réversibles du cycle réversible sont :

- $1 \rightarrow 2$  expansion isotherme à température  $T^+$
- $2 \rightarrow 3$  expansion adiabatique
- $3 \rightarrow 4$  compression isotherme à température  $T^-(n)$
- $4 \rightarrow 1$  compression adiabatique

La chaleur spécifique  $C_V$  des  $N$  moles de gaz dans le système et la chaleur spécifique  $C_V^-(n)$  des  $N^-$  moles de gaz diatomique dans la source froide durant le  $n^e$  cycle s'écrivent,

$$C_V = cNR = \frac{3}{2}NR \quad \text{et} \quad C_V^-(n) = c^-(n)N^-R$$

$c^-(n)$  dépend des degrés de liberté de la molécule dans la source froide. En raison des degrés de liberté internes aux molécules,  $c^-(n)$ , et donc  $C_V^-(n)$ , changent en fonction de la température, et on fait ici l'approximation que ce changement est brusque. On modélise cela en considérant que durant les  $n_0 - 1$  premiers cycles, c'est-à-dire  $n < n_0$ ,  $C_V^-(n)$  est défini par les degrés de liberté translationnel et rotationnelles seulement, mais que à partir du  $n_0^e$  cycle ( $n \geq n_0$ ), il faut inclure aussi les degrés de liberté de la vibration. On trouve donc pour  $c^-(n)$  :

$$c^-(n) = \begin{cases} \frac{5}{2} & \text{si } n < n_0 \\ \frac{7}{2} & \text{si } n \geq n_0 \end{cases}$$

Les grandeurs suivantes sont supposées connues : la température  $T^+$  de la source chaude, la température  $T^-(n)$  de la source froide au début du  $n^{\text{e}}$  cycle, les volumes  $V_1$  et  $V_2$ , les nombres  $N$  et  $N^-$  de moles de gaz parfait, les nombres de cycles  $n$  et  $n_0$ , la constante  $c^-(n)$  et la constante des gaz parfait  $R$ .

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus et des grandeurs spécifiées dans l'énoncé de chaque question.

1. Esquisser qualitativement le diagramme  $(T, S)$  du  $n^{\text{e}}$  cycle en indiquant les états 1 à 4 et en définissant l'orientation du cycle avec des flèches.
2. Montrer que durant le  $n^{\text{e}}$  cycle les volumes satisfont l'identité suivante,

$$\frac{V_3(n)}{V_4(n)} = \frac{V_2}{V_1}$$

3. Montrer que la chaleur restituée à la source froide durant le  $n^{\text{e}}$  cycle s'écrit,

$$Q^-(n) = -NR T^-(n) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

4. Calculer le travail  $W(n)$  effectué sur le système durant le  $n^{\text{e}}$  cycle.
5. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_{23}(n)$  du système lors de la détente adiabatique  $2 \rightarrow 3$  durant le  $n^{\text{e}}$  cycle.
6. Montrer que l'accroissement de température  $\Delta T^-(n)$  de la température de la source froide lors du  $n^{\text{e}}$  cycle s'écrit,

$$\Delta T^-(n) = \lambda(n) T^-(n)$$

et déterminer le coefficient  $\lambda(n)$  en fonction de  $c^-(n)$ ,  $V_1$  et  $V_2$ ; montrer que  $\lambda(n) > 0$ .

7. En déduire par récurrence les températures de la source froide  $T^-(n_0)$  et  $T^-(n_1)$  au début des  $n_0^{\text{e}}$  et  $n_1^{\text{e}}$  cycles, où  $n_1 > n_0$ , en termes de sa température initiale  $T^-(1)$  au début du 1<sup>er</sup> cycle.
8. Durant le 5<sup>e</sup> cycle, où  $n_0 > 5$ , on constate que le rendement  $\eta_C(5)$  du moteur fonctionnant selon ce cycle de Carnot progressif a diminué de 20% par rapport au rendement  $\eta_C(1)$  durant le 1<sup>er</sup> cycle. Déterminer le rapport des volumes  $V_2/V_1$  en termes de la température  $T^-(1)$  de la source froide au début du 1<sup>er</sup> cycle.