

Evaluation de fin de semestre de Thermodynamique**11 Juin 2018****Durée : 3h****Les dragons : un objet d'étude stylé pour une science stylée !**

Toutes les réponses doivent être justifiées, les expressions littérales indiquées et les calculs numériques posés explicitement.

L'usage de tout document est interdit. Toutes calculatrices non connectées au réseau autorisées.

Chaque partie peut être traitée indépendamment des autres.

Toutes les données utiles sont fournies page 5

Partie 1 : Un dragon peut-il brûler un marchand d'esclaves ? ($\approx 11,5$ pts)**I. A quoi carbure le dragon ?**

Vous allez comparer deux combustibles possibles : le méthane (CH_4) et le méthanol (CH_3OH). En effet ces deux composés peuvent être produits par différentes bactéries lors de la dégradation de la matière organique en absence d'oxygène, ce qui correspond aux conditions de la digestion chez les êtres vivants... et pourquoi pas chez les dragons ?

Dans la mesure où les données thermodynamiques relatives au corps humain nécessaires pour répondre à la question posée ne sont pas données dans le *Handbook of Chemistry*, nous allons approximer la quantité de chaleur nécessaire à la combustion d'un corps humain à celle nécessaire à la déshydratation de ce corps.

1. Calculez la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir pour vaporiser l'eau contenue dans le corps d'un homme de 70 kg si l'on estime que ce corps est constitué à 65% d'eau. On considérera que la température initiale de l'eau est 37°C et qu'elle se vaporise à sa température d'ébullition sous pression standard.
2. Calculez la variation d'entropie de l'eau au cours de cette transformation. Commentez.
3. Ecrivez la réaction de combustion complète du méthanol à la pression standard et à 298 K en considérant que les produits de la réaction sont à l'état gazeux. Justifiez l'état physique choisi pour chacun des réactifs.
4. Calculez l'enthalpie de cette réaction de combustion du méthanol à la pression standard et à 298 K.
5. Dans ces conditions, calculez le nombre de moles de méthanol nécessaire à la déshydratation du corps, ainsi que la masse et le volume auxquels correspond cette quantité de matière.
6. Dans l'hypothèse où le méthane serait utilisé comme combustible, 143 moles (soit 2288 g) seraient nécessaires pour fournir la même quantité de chaleur. Calculez le volume de méthane correspondant à 298 K et sous la pression standard.

7. Il est possible d'estimer que le plus gros dragon de Daenerys Targaryen mesure (au cours de la saison 3 de Game of Thrones) environ 2 à 2,3 m (sans la queue), pèse environ 200 kg, pour un volume de thorax d'environ 1 m^3 . A partir de vos résultats, lequel des deux combustibles pourrait-il le plus vraisemblablement être utilisé par le dragon (argumentez scientifiquement !) ?

II. La combustion quand l'hiver vient...

Par la suite, on considèrera que le combustible utilisé par le dragon est le méthanol.

Il est communément accepté que les dragons sont de la famille des reptiliens. A ce titre, il est possible de supposer que ce sont des êtres poïkilothermes : leur température corporelle varie avec celle du milieu extérieur. Vous allez donc étudier la combustion du méthanol par temps hivernal.

1. Calculez l'enthalpie de combustion du méthanol à 0°C en considérant que les produits de la réaction sont toujours à l'état gazeux. Commentez.
2. Calculez la température maximale de la flamme produite par le dragon quand l'hiver vient. Pour ce faire, on considèrera que le dioxygène nécessaire à la combustion est apporté par l'air.
3. En réalité, la température de la flamme produite par le dragon est de 1000 K. Calculez la quantité de chaleur cédée au milieu extérieur (on considèrera toujours que le dioxygène nécessaire à la combustion est apporté par l'air).

Partie 2 : L'éther, genèse des flammes ($\approx 12,5 \text{ pts}$)

Certains dragons auraient la particularité de synthétiser naturellement de l'oxyde de diéthyle ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), plus communément appelé éther.

L'éther se présente sous la forme d'un liquide très volatil, très inflammable, qui serait stocké temporairement dans une poche, reliée à la gueule du dragon.

Ces dragons possèderaient de plus un organe électrogène, au niveau de la gueule, leur permettant de provoquer une décharge électrique (par étincelles). Celle-ci serait à l'origine de l'inflammation d'éther dans une atmosphère réactive et donc de la production de flammes.

I. Etude théorique du stockage de l'éther synthétisé par le dragon

La poche de stockage temporaire de l'éther, reliée à la gueule du dragon, sera **assimilée théoriquement** dans cette première partie d'exercice à un **volume indilatable de 1L et contenant initialement de l'air à $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique ($P_0 = 1,01 \text{ bar}$)**.

Avant chaque utilisation pour la production de flamme, 500 mL d'éther liquide sont synthétisés puis envoyés dans la poche ce qui entraîne l'expulsion du volume d'air équivalent. La poche est alors hermétiquement fermée.

Des observations faites à une température constante de $\theta_1 = \theta_0 = 20,0^\circ\text{C}$, quelques heures après la fermeture de la poche, ont montré que la pression à l'intérieur de celle-ci augmente puis se stabilise à une valeur $P_1 = 1,60 \text{ bar}$.

Des observations complémentaires, réalisées à une température constante plus élevée de $\theta_2 = 35,0^\circ\text{C}$, ont permis, dans ce cas, de relever une pression $P_2 = 2,08 \text{ bar}$.

1. Calculer les quantités de matière, en moles, de dioxygène, de diazote et d'éther liquide contenues dans la poche, immédiatement après remplissage de celle-ci (à P_0).
2. Lors des premières observations, pour quelle raison la pression augmente-t-elle progressivement dans la poche, pour finalement se stabiliser à P_1 ?
3. Calculez à P_1 , la composition en fraction molaire de la phase gazeuse ainsi que les pressions partielles de chaque corps pur. Les volumes des phases liquide et gazeuse seront supposés quasi inchangés. Justifiez cette hypothèse a posteriori.
4. Déterminez la pression de vapeur saturante de l'éther à θ_1 et θ_2 .

II. Propriétés thermodynamiques de l'éther

Pour rappel, l'équation de Clapeyron pour les équilibres de changement d'état d'un corps pur est de la forme générale suivante : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T \times \Delta\bar{V}}$

1. Représentez schématiquement le diagramme (P , T) de l'éther en respectant approximativement les pentes au point triple. Attribuez les domaines aux différents états physiques de ce corps pur et nommez les différentes courbes.
2. Montrez qu'à la température T de vaporisation de l'éther (à P_0), la relation $\Delta_{vap}\bar{H} = T \times \Delta_{vap}\bar{S}$ peut être écrite. Déduisez-en que la vaporisation se fait à enthalpie libre constante. Rappelez enfin comment se traduit la condition d'équilibre (réversible) entre deux phases α et β pour une mole de corps pur.
3. Dans cette dernière partie de l'exercice, la poche de stockage temporaire est mise en contact avec la gueule du dragon par une tubulure (de volume négligeable) en début d'hiver (à $\theta_3 = 0,0^\circ\text{C}$). Le système ainsi constitué est une enceinte déformable évoluant à pression constante ($P_0 = 1,01$ bar) et de volume total initial 275 L (dont 500 mL d'éther liquide). On laisse l'équilibre thermodynamique s'établir. Le **système fermé et déformable ainsi constitué** (initialement **500 mL d'éther liquide** dans un **volume de 275 L d'air**) est en permanence à l'équilibre avec la pression atmosphérique $P_0 = 1,01$ bar et évolue vers un équilibre thermodynamique.

Nota : dans le cas de l'équilibre de vaporisation, l'équation de Clapeyron liant la pression de vapeur saturante P^* à la température T peut s'écrire sous la forme : $\ln P^* (\text{bar}) = -\frac{3367}{T(K)} + 10,96$.

4. L'ensemble étant en équilibre à $\theta_3 = 0^\circ\text{C}$: déterminez le nombre de moles d'éther dans les phases liquide et gaz.
5. Compte tenu des limites du domaine d'inflammabilité, que se passerait-il si l'organe électrogène générerait une décharge électrique à θ_3 ?

Partie 3 : Le dragon-moteur, quelle machine ! (≈ 16 pts)

Il est envisagé d'utiliser le dragon dans une machine de type moteur. En effet, la chaleur dégagée ($|Q_1| = 80$ MJ) par le feu du dragon constitue la source chaude du moteur. Cette source est considérée idéale à une température de $T_1 = 1000$ K. Ce moteur fonctionne entre deux sources, la

source froide étant l'air ambiant (notée T_{ext} ou T_2). La température de l'air ambiant est supposée constante, $T_{\text{ext}} = 273 \text{ K}$.

1. Quel travail maximal peut-on récupérer si on suppose un fonctionnement idéal du moteur en hiver ? Justifiez votre réponse.
2. Définissez le COP et donnez son expression en fonction de T_{ext} . Faites l'application numérique.
3. Sachant qu'un dragon ne peut dégager $|Q_1|$ que toutes les 30 minutes (il a besoin de repos pour reconstituer sa réserve de combustible), combien faudrait-il utiliser de dragons pour obtenir un moteur de 400 kW ?

En fait, on utilise un moteur à combustion externe, également appelé moteur Stirling. Dans ce type de moteur, le fluide (ici, l'air considéré comme un gaz parfait) subit l'un des deux cycles représentés en annexe (à rendre avec votre copie). Le fonctionnement du moteur est réversible. Les transformations de AD (ou DA) et CB (ou BC) sont isothermes.

4. Complétez **UNIQUEMENT** la figure correspondant à un cycle moteur en remplaçant les pointillés par $= 0$, > 0 ou < 0 pour chacune des transformations (remarque : aucun calcul n'est nécessaire).
5. Exprimez le travail échangé au cours d'un cycle en fonction de n , R , T_1 , T_2 et V_C/V_A . Justifiez vos réponses. Le signe de W_{cycle} est-il conforme à ce qu'on doit obtenir pour un moteur ?
6. Exprimez en fonction des mêmes grandeurs la quantité de chaleur échangée au cours d'un cycle (Q_{cycle}).

7. Expliquez pourquoi dans ce type de moteur, le COP est défini par :
$$\text{COP} = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{BA}} + Q_{\text{DA}}}$$

Montrez alors que le rapport de compression (V_C/V_A) peut être défini selon l'expression :

$$\ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = \frac{\frac{\text{COP}}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2 - T_1 \text{COP}}. \text{ Pour cela, il est conseillé de partir des expressions littérales de } Q_{\text{BA}} \text{ et } Q_{\text{DA}}.$$

8. On envisage de remplacer la compression isotherme par une compression adiabatique.
 - a. Quelle transformation change-t-on ?
 - b. Retrouvez la température du point final, sachant que le rapport de compression V_C/V_A est égal à 8. Placez approximativement ce point, noté X sur le schéma.
 - c. Concluez sur la pertinence du changement proposé. Justifiez votre réponse.

ANNEXE : DONNEES

Tous les gaz seront considérés parfaits.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Température : on utilisera l'approximation : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

Unités de pression : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$

ANNEXE – Partie 1

	$\Delta_f \bar{H}_{298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	\bar{C}_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	\bar{S}_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)	θ_{Teb}^0 (°C)	$\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{\text{Teb}}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
CH ₄ (l)					-162	
CH ₄ (g)	-74,4	35,7	186,3	16		
CH ₃ OH(l)	-239,1	81,1	126,8	32	65	35,21
CH ₃ OH(g)	-201,2	8,4		32		
CO ₂ (g)	-393,5	37,1	213,8	44		
H ₂ O(l)	-285,8	75,3	70,0	18	100	40,63
H ₂ O(g)	-241,8	33,6	188,8	18		
O ₂ (g)	0	29,4	205,2	32		
N ₂ (g)	0	29,1	191,6	28		

Méthanol : $\rho_{25^{\circ}\text{C}} = 0,791 \text{ g.cm}^{-3}$, $\theta_{\text{fus}}^0 = -98^{\circ}\text{C}$

Composition molaire de l'air : 80 % N₂ + 20 % O₂

Pression de vapeur saturante de CH₄ à 298K : $4,66.10^5 \text{ mm Hg}$

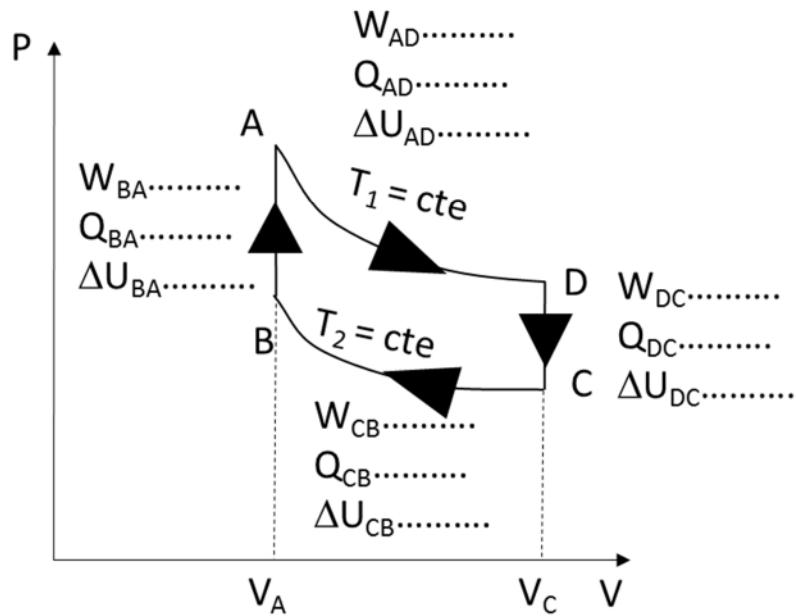
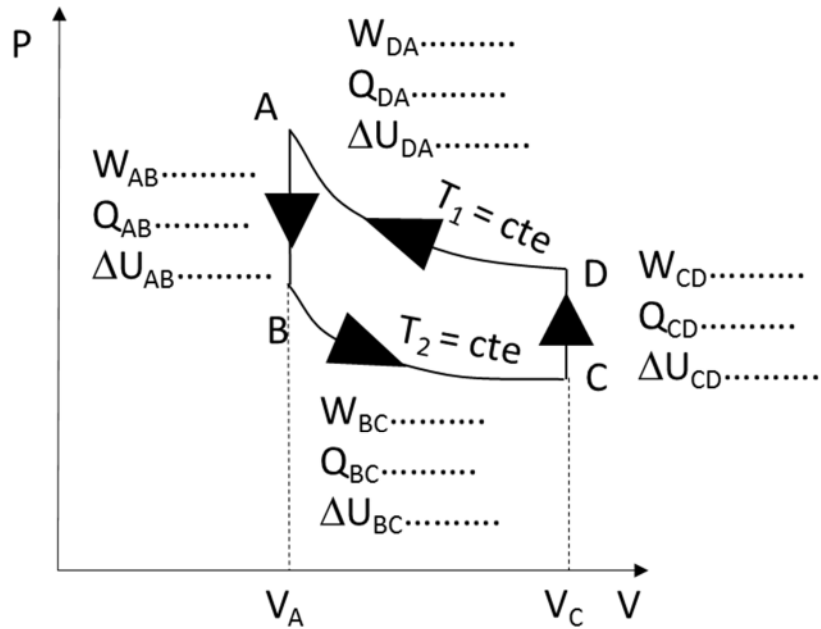
ANNEXE – Partie 2

Données relatives à l'éther (C₄H₁₀O) :

- Masse molaire : $M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'éther liquide à 20°C : $\rho = 0,714 \text{ g.cm}^{-3}$
- Volume molaire de l'éther solide < Volume molaire de l'éther liquide
- Point triple: $P_T = 5.10^{-6} \text{ bar}$; $\theta_T = -116,3^{\circ}\text{C}$
- Point critique : $P_C = 36,4 \text{ bar}$; $\theta_C = 194,0^{\circ}\text{C}$
- Point de fusion (à P_0) : $\theta_{\text{fus}} = -116,3^{\circ}\text{C}$
- Point d'ébullition (à P_0) : $\theta_{\text{eb}} = 34,6^{\circ}\text{C}$
- Point X de la courbe d'ébullition : $P_X = 0,39 \text{ bar}$; $\theta_X = 10,0^{\circ}\text{C}$
- Conditions d'inflammabilité (en volume % dans l'air) : entre 1,9 % et 48 %

NOM : Prénom :Groupe :

ANNEXE – Partie 3 (A rendre avec la copie)



Données :

Capacité molaire à volume constant $\bar{C}_v = \frac{R}{\gamma - 1}$

Capacité molaire à pression constante $\bar{C}_p = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$

Air : $\gamma = 1,4$