

2023/2024

Thème : potentiels thermodynamiques

APPLICATION DIRECTE**1. Refroidissement d'un bâtiment**

a) Énoncer la forme élémentaire du premier principe.

On étudie le chauffage d'une école pendant une journée d'hiver. On suppose qu'à chaque instant toute l'école est à la même température $T(t)$. Soit C la capacité thermique de l'école. On suppose que la chaleur perdue par l'école à cause des fuites thermiques à travers les murs, le toit, pendant la durée dt est $\delta Q_{\text{perdue}} = a C (T - T_{\text{ext}}) dt$, a est une constante positive.

b) Quelles sont les unités de a ?

On arrête le chauffage de l'école à la date $t = 0$, la température étant $T_1 = 20^\circ\text{C}$.

c) Déterminer l'équation différentielle dont est solution la température $T(t)$ de l'école.

d) Calculer la température T de l'école au bout de 3 heures.

AN : $T_{\text{ext}} = -10^\circ\text{C}$; $C = 7,6 \cdot 10^7 \text{ J.K}^{-1}$; $a = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ SI}$.

2. Enthalpie libre molaire d'un gaz parfait :

Exprimer la différentielle de la fonction enthalpie libre. Quelles sont les variables indépendantes ? Déterminer l'enthalpie libre molaire du gaz parfait à température constante. Quel nom donne-t-on usuellement à l'enthalpie libre molaire ?

3. Pression de vapeur saturante

On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait.

On donne à 25°C : $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -228 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En déduire la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C .

Démontrer que les potentiels chimiques précédents n'ont pas la même valeur à 100°C .

4. Equilibre liquide-gaz

a) Tracer le diagramme P, T de l'eau. On placera les différents états de la matière, le nom des courbes, le nom des points remarquables.

b) Déterminer, pour chaque partie du diagramme, si les variables intensives P et T sont indépendantes ou liées. Écrire les relations entre les potentiels chimiques lorsque les variables sont liées. A $\theta = 125^\circ\text{C}$, la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{\text{sat}} = 4,76 \text{ bar}$. On place à $\theta = 125^\circ\text{C}$, 100 g d'eau dans une enceinte de volume $V = 50 \text{ L}$ où on a fait le vide. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait.

c) Déterminer l'état final de l'eau. Placer le point obtenu sur le diagramme précédent.

d) Mêmes questions si $V = 10 \text{ L}$.

e) Donner un ordre de grandeur du volume massique de l'eau liquide. Est-ce que cette grandeur varie fortement avec la température ?

f) Calculer le volume massique de la vapeur d'eau sous sa pression de vapeur saturante à 100°C , puis à 125°C .

g) Tracer le diagramme de Clapeyron $P(\text{volume massique})$ de l'eau. On fera apparaître la courbe de saturation et le point critique. On précisera l'état de la matière sur chaque partie du diagramme. Sur ce diagramme, tracer l'isotherme 100°C et l'isotherme 125°C . Pourquoi la pente de l'isotherme est-elle si importante à l'état liquide ? Y placer les points obtenus en c et d.

h) Compléter le graphe par l'axe des titres massiques en gaz à 100°C et à 125°C . déterminer le titre en vapeur dans le récipient en c et en d.

5. Pressions partielles

Le tableau suivant présente la composition de différentes atmosphères de planètes du système solaire.

Planète	Pression en surface	Composition atmosphérique (fractions molaires)
Vénus	9 MPa	Dioxyde de carbone (96%), Diazote (4%)
Terre	1 000 hPa	Diazote (78%), Dioxygène (21%)
Mars	600 Pa	Dioxyde de carbone (95%), Diazote (3%)

Calculer en bar : P_{N_2} sur Vénus, P_{N_2} sur Terre, P_{N_2} sur Mars, P_{CO_2} sur Vénus, P_{O_2} sur Terre.

EXERCICES :

I. Système en contact avec un thermostat

On donne l'entropie massique d'une phase condensée de capacité thermique massique c en fonction de la température absolue: $s(T) = c \cdot \ln(T/T_0) + s(T_0)$

1. Une masse d'eau $m=200\text{g}$ à $\theta_0=15^\circ\text{C}$ est placée dans un récipient en aluminium que l'on immerge dans un thermostat à $\theta = 80^\circ\text{C}$. Calculer, une fois l'équilibre atteint, la variation d'entropie ΔS_1 de l'eau, ΔS_2 du thermostat, ΔS de l'eau et du thermostat.

2. On reprend la même masse d'eau à la température initiale θ_0 . On immerge le récipient dans un thermostat à $\theta'=50^\circ\text{C}$. Une fois l'équilibre atteint, le récipient est porté dans un thermostat à 80°C . Calculer à l'équilibre final $\Delta S'_1$ de l'eau, $\Delta S'_2$ du premier thermostat, $\Delta S''_2$ du deuxième thermostat et $\Delta S'$ de l'eau et des deux thermostats. Expliquer les résultats obtenus.

II. Etude du corps pur sous deux phases

1. Définir la pression de vapeur saturante P_{sat} . De quel(s) paramètre(s) dépend cette grandeur ?

On donne, pour de l'eau pure, $\log_{10}P_{\text{sat}} = 17,07 - 2768 / T - 3,75 \cdot \log_{10}T$ où T est en Kelvin et P_{sat} en bar.

2. Quelle relation lie les potentiels chimiques de chacune des phases sur cette courbe ?

3. Calculer la valeur de la pression saturante à 400 K.

On dispose d'un mélange de n_l mol d'eau liquide et n_g mol d'eau vapeur à $T = 400\text{ K}$ sous $P = 3\text{ bar}$.

4. Ce mélange est-il à l'équilibre ? Vers quel état final évolue-t-il spontanément si on suppose la transformation isobare et isotherme ? Exprimer l'enthalpie libre du mélange à l'état initial en fonction des potentiels chimiques. Même question pour l'état final. Quel est le signe de cette variation d'enthalpie libre ? En déduire le signe de $\mu_{\text{liq}}(T=400\text{ K}, P=3\text{ bar}) - \mu_{\text{gaz}}(T=400\text{ K}, P=3\text{ bar})$.

4. Toujours à $T = 400\text{ K}$ et $P = 3\text{ bar}$, calculer $V_{M\text{gaz}}(T,P)$ le volume molaire de la phase gazeuse, assimilée à un gaz parfait, ainsi que $V_{M\text{liq}}(T,P)$ celui de la phase liquide, assimilée à un liquide incompressible.

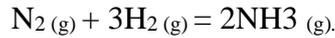
5. Représenter sur le diagramme de Clapeyron (P, V_M) l'isotherme $T = 400\text{ K}$. On fera apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. Préciser sur le diagramme les 3 domaines qui interviennent et expliquer les trois parties de la courbe tracée. Placer le point A, état final de la transformation envisagée précédemment.

6. Déterminer le volume molaire d'un mélange à l'équilibre contenant 0,3 mol de liquide et 0,2 mol de gaz à $T = 400\text{ K}$. Placer ce point, appelé B sur le diagramme précédent.

7. Déterminer la nature énergétique (endo, exo ou athermique) de la transformation BA. De quelle donnée avez-vous besoin pour faire l'AN ? La rechercher dans les tables thermodynamiques.

III. Pression et avancement.

On considère la réaction chimique de synthèse de l'ammoniac, modélisée par l'équation chimique suivante :



Les quantités initiales valent $n_{\text{N}_2} = n$ mol et $n_{\text{H}_2} = 3n$ mol. On considère un état intermédiaire quelconque de la réaction, qui est réalisée à température constante dans un volume constant. On considère que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

Exprimer les grandeurs suivantes uniquement en fonction de la pression initiale totale P_i du mélange et/ou de la quantité de matière n et/ou de l'avancement ξ de la réaction :

- Quantité de matière totale
- Pression totale
- Pression partielle en ammoniac
- Pression partielle en diazote
- Pression partielle en dihydrogène

IV. Utilisation d'un autoclave

L'asepsie et l'hygiène sont primordiales dans un cabinet dentaire : ainsi tous les instruments doivent être stérilisés à l'aide d'un autoclave. Nous nous proposons de comprendre l'intérêt d'un autoclave et aussi la façon dont sont transmises les données afin de certifier les stérilisations effectuées.

1. Rappeler l'allure du diagramme (P, T) de l'eau en indiquant la position de chacune des phases.

2. Rappeler la définition de la vapeur saturante.

On s'intéresse d'abord au fonctionnement d'une cocotte-minute (ou auto-cuiseur), ustensile permettant la cuisson rapide des aliments, afin d'identifier ensuite les différences avec un autoclave. — L'auto-cuiseur est constitué d'un cylindre rigide fermé par un couvercle, celui-ci étant muni d'une soupape d'échappement.

— De l'eau liquide est introduite dans l'autocuiseur, l'air étant à une température de $T_0 = 293$ K et à une pression $P_0 = 1$ bar. On ferme la cocotte-minute et on met à chauffer l'ensemble.

— La soupape commence à se soulever lorsque la différence de pression totale entre l'extérieur et l'intérieur est $\Delta P = 0,69$ bar. Quand elle se soulève pour la première fois la température est de $T_1 = 85$ °C.

3. Déterminer alors la valeur de la pression partielle de l'air P_1 correspondante. En déduire la valeur de la pression partielle de la vapeur d'eau. On considère que la pression de la vapeur d'eau dans la cocotte est nulle au début du chauffage.

L'air est alors chassé progressivement de l'auto-cuiseur par l'intermédiaire de la soupape. Très vite il ne reste que de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide. Entre 100 °C et 200 °C, on suppose que la pression de vapeur saturante de l'eau obéit à la loi de Duperray $P_{\text{sat}} = P_0 (t/100)^4$ avec $P_0 = 1$ bar et t la température en °C.

4. Déterminer la valeur de la température lorsque tout l'air a été chassé de l'enceinte.

5. Pourquoi ne met-on pas de soupape réglée pour une différence de pression plus élevée ?

Un autoclave est un récipient métallique à fermeture extérieure hermétique, résistant à des pressions élevées. Il ne possède pas de soupape contrairement à l'auto-cuiseur. Expérimentalement on constate qu'une vapeur d'eau à 134 °C pendant trois minutes atteint le même niveau de stérilité que de l'air chaud pendant deux heures à 160 °C.

6. Lorsque de la vapeur d'eau est injectée dans l'autoclave à quoi doit-on veiller pour avoir la meilleure stérilisation possible ?

7. Quelle pression de la vapeur d'eau a-t-on atteint à 134 °C ? Commenter la valeur obtenue par rapport aux valeurs de l'auto-cuiseur.



Figure 1 Autoclave à usage médical