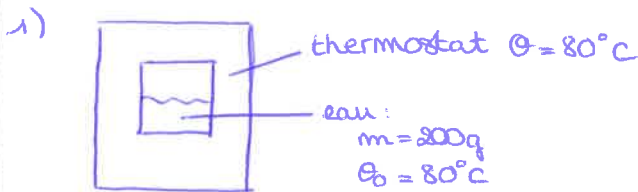


Exercice 1 TD7

LARGEAU Garance
BRECHBIEHL Raphaël
BLONDEL Agathe



équilibre atteint : $\Theta_f = \Theta$

pour l'eau : $\Theta_0 \rightarrow \Theta_f$

$$\Delta S_1 = S_f - S_i = m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta_f}{\Theta_0}\right) + s(T_0) - m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right) + s(T_0)$$

$$= m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta_f}{\Theta_0}\right) \quad (\text{négliger la notation } T = \text{température absolue})$$

$$\Delta S_1 = 0,2 \times 4,18 \times 10^3 \times \ln\left(\frac{80+273}{15+273}\right) = 170,1 \text{ J.K}^{-1}$$

(3 CS suffisent)

pour le thermostat :

$$\Delta S_2 = \delta Q_{\text{ech}} + \delta Q_{\text{créé}} \quad \text{ou } \delta Q_{\text{créé}} = 0 \quad (\text{réversible})$$

$$\text{et } \delta Q_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T}$$

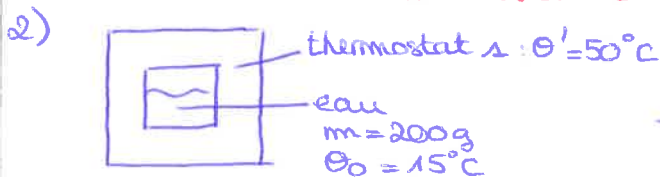
avec premier principe : $\delta Q = -\Delta U = -C \Delta T = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_0)$
 (le thermostat "reçoit" la chaleur perdue par l'eau.)

$$\Rightarrow \Delta S_2 = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \frac{\Theta_f - \Theta_0}{\Theta_f}$$

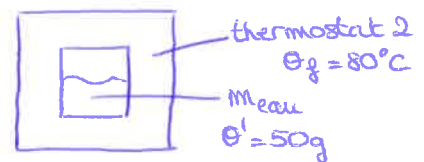
$$\Delta S_2 = 0,2 \times 4,18 \times 10^3 \times \frac{(80+273) - (15+273)}{80+273} = -153,9 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 170,1 - 153,9 = 16,2 \text{ J.K}^{-1} = \Delta S_{\text{créé}} > 0$$

car l'eau et le thermostat forment un système isolé



ETAPE $\rightarrow$



$$\Delta S'_1 = m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta'}{\Theta_0}\right) + m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta_f}{\Theta'}\right)$$

$$= m_{\text{eau}} \left(\ln\left(\frac{\Theta'}{\Theta_0}\right) + \ln\left(\frac{\Theta_f}{\Theta'}\right) \right) = m_{\text{eau}} \ln\left(\frac{\Theta_f}{\Theta_0}\right)$$

$$\Delta S'_1 = 0,2 \times 4,18 \times 10^3 \times \ln\left(\frac{80+273}{15+273}\right) = 170,1 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S'_2 = -m_{\text{eau}} \frac{\Theta' - \Theta_0}{\Theta'}$$

(par analogie de la question précédente)

$$\Delta S'_2 = 0,2 \times 4,18 \times 10^3 \times \frac{(50-15)}{50+273} = 90,5 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2'' = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \times \frac{\theta_g - \theta'}{\theta_g}$$

$$\Delta S_2'' = -0,2 \times 4,18 \times 10^3 \times \frac{80 - 50}{80 + 273} = \underline{\underline{-71,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

$$\text{Ainsi } \Delta S' = \Delta S_1' + \Delta S_2' + \Delta S_2''$$

$$= 170,1 \cancel{- 90,6} \cancel{- 71,1}$$

$$\Delta S' = \underline{\underline{331,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

Donc on remarque $\Delta S_1 = \Delta S_1'$ car la variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi. B

Et ΔS des thermostats ne sont pas identiques car les thermostats n'ont pas les mêmes températures. Ainsi, ils ne donnent pas la même quantité de transfert thermique

$$\hookrightarrow \Delta S' < \Delta S$$

en passant par deux thermostats au lieu d'un seul, la transformation est "moins" irréversible.

$$S'_{\text{créée}} < S_{\text{créée}}$$

SEYIFOU Yannis

AUNIS Elan

LOICHOT Léa

Exercice 2, T07

1. P_{sat} , la pression d'équilibre de vapeur saturante est la pression d'éq. de l'équilibre liquide-vapeur d'un composé (liquide-gaz).

Elle dépend de la température et de l'espèce. ✓

2. Sur la courbe on est à l'équilibre donc $\mu_{H_2O}(l) = \mu_{H_2O}(g)$ (c'est l'équilibre liquide-vapeur de l'eau) ✓

$$3. \log_{10}(P_{sat}) = 17,07 - \frac{2768}{T} - 3,75 \log_{10}(T)$$

$$\text{Donc à } 400\text{K}, P_{sat} = 10^{17,07 - \frac{2768}{400} - 3,75 \log_{10}(400)} \\ = 2,47 \text{ Bar} \quad \checkmark$$

4. $P = 3 \text{ Bar} > P_{sat}$, il n'y a donc pas d'équilibre liquide-vapeur, qui est ici l'équilibre envisagé. ⚠ la transformation est isotherme, isobare. Cette réaction évoluera spontanément vers un état d'éq. donc si on reste à 3 bar $> P_{sat}$ ✓

On aura

$$G_i = \mu_{H_2O}(l) n_l + \mu_{H_2O}(g) n_g, \quad G_f = \mu_{H_2O}(l) (n_l + n_g)$$

Or l'état final sera un état d'éq. donc $\mu_{H_2O}(l) = \mu_{H_2O}(g)$

$$\text{Donc } G_f = \mu_{H_2O}(l) (n_l + n_g) \quad \checkmark \rightarrow \text{pas de phase que du liquide.}$$

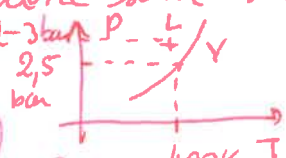
En posant $\mu_{H_2O}(l) = \mu_l$; $\mu_{H_2O}(g) = \mu_g$:

$$\Delta G = G_f - G_i = \mu_l (n_l + n_g) - \mu_l n_l - \mu_g n_g \\ = n_g (\mu_l - \mu_g)$$

$$\text{On } dG, \text{ à } T \text{ et } P = \text{cte}, = -T dS_{\text{totale}} \\ \leq 0 \quad \geq 0$$

Donc $\Delta G \leq 0$ et de ce fait, comme $n_g > 0$;

$$\mu_{liq}(400\text{K}, 3\text{Bar}) - \mu_{gaz}(400\text{K}, 3\text{Bar}) \leq 0. \quad \checkmark$$



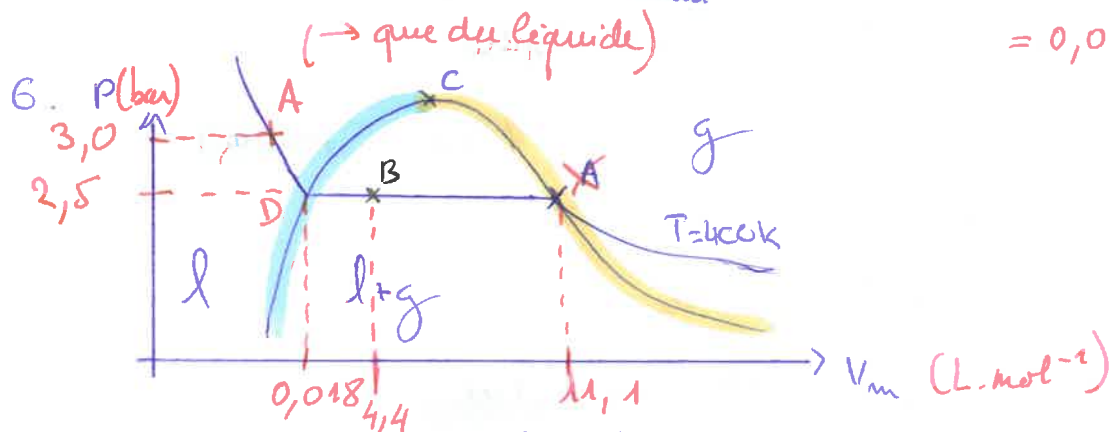
toute l'eau sous forme vapeur doit devenir liquide.

Etat final $n_l + n_g$ mol d'eau liquide

5. $V_{m, \text{gaz}}(P, T) = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$ par la loi des gaz parfaits

Donc $V_{m, \text{gaz}} = \frac{8,314 \times 400}{3 \times 10^5} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 11,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$V_{m, \text{liq}}(P, T) = \frac{V}{n} = \frac{VM}{m} = \frac{M}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{18 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{1} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0,018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$



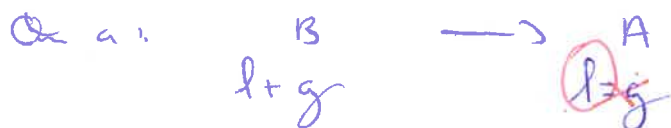
7. Soit n la quantité totale d'eau = 0,5 mol

Cela donne $\left(\frac{0,3}{n}\right) \times 100 = 60\%$ de d'eau liquide

Et $\left(\frac{0,2}{n}\right) \times 100 = 40\%$ d'eau gazeuse

Donc $V_m = 0,6 V_{m, \text{liq}} + 0,4 V_{m, \text{g}}$
 $= 0,6 \times 1,8 \times 10^{-5} + 0,4 \times 1,1 \times 10^{-2}$
 $= 4,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. On cherche pour finir l'enthalpie de la réaction BA :
de réaction



Par la loi de Hess : les phases sont à l'éq.

non adapté ici

dûs aux "proportions" de phase liquide de gazeuse

$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) \right) - \left(0,6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + 0,4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) \right)$

Il nous faut donc chercher dans les tables $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g))$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$

Et on obtient $\Delta_r H^\circ = 4,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette réaction est donc endothermique

$\Delta H_{BD} = n_g \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - n_l \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$ de 0,5 mol de liquide $\Delta U = mc\Delta T = Q = 0$
 $\rightarrow \text{negatif} \rightarrow \text{exothermique} = 0,2(-285,8 - (-241,8)) = -8,8 \text{ kJ}$

TD7 EX III

Gr 2

Paul Ray

Zakaria Halimi

Mane Eyfried

en mol : $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ ntotal gazeux :

EI n 3n 0 $n_i = 4n$

at n - } 3n - 3 } 2 } ntot = 4n - 2 }

a) at : $n_{tot} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = 4n - 2$ ✓

b) à l'EI : $P_i = P_{i,N_2} + P_{i,H_2} + P_{i,NH_3}$ ✓

On considère que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits :

$\Rightarrow P_i V_i = n_i R T_i$ / or $V = \text{cte}$ et $T = \text{cte}$. $\frac{P_i}{n_i} = \text{const} = \frac{P_{TOT}}{4n - 2}$

Donc la pression totale à l'instant t $P_t = \frac{n_i}{n_{tot}} \times P_i$ $P_{TOT} = \left(\frac{4n - 2}{4n} \right) P_i$

c) $P_{NH_3} = x_{NH_3} P_t$ avec $x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{tot}} = \frac{2}{4n - 2}$ ✓

$\Rightarrow P_{NH_3} = \frac{2}{4n - 2} \cdot \frac{n_i}{n_{tot}} \times P_i$

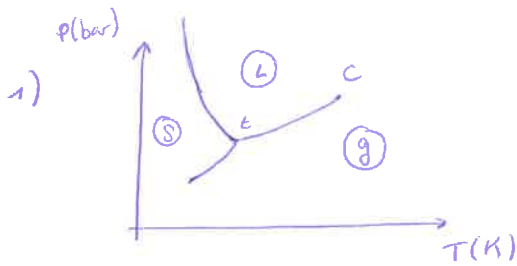
$\Rightarrow P_{NH_3} = \frac{8}{(4n - 2)^2} P_i = \frac{2}{4n} P_i = \frac{1}{2n} P_i$

d) $P_{N_2} = x_{N_2} P_t$ avec $x_{N_2} = \frac{n - 1}{4n - 2}$ ✓

$\Rightarrow P_{N_2} = \frac{4n(n - 1)}{(4n - 2)^2} P_i = \frac{(n - 1)}{4n} P_i$

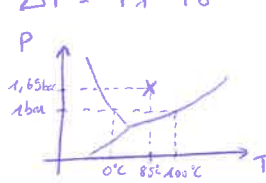
e) $P_{H_2} = x_{H_2} P_t$ avec $x_{H_2} = \frac{3n - 3}{4n - 2}$ ✓

$\Rightarrow P_{H_2} = \frac{(3n - 3) \times 4n}{(4n - 2)^2} P_i = \frac{3(n - 1)}{4n} P_i$



2) à $T = \text{cte}$, la vapeur saturante est la pression à laquelle il y a la première apparition d'une bulle de gaz; il s'agit de l'équilibre liquide-gaz.

3) Lorsque la soupape se soulève pour la première fois : $\Delta P = 0,69 \text{ bar}$, $T = 85^\circ\text{C}$
 $\Delta P = P_1 - P_0 \Rightarrow P_1 = \Delta P + P_0 = 1,69 \text{ bar} \rightarrow$ pression à l'intérieur de la cocotte.



$$P_1 V = (m_e + m_a) R T_1$$

à 1,69 bar dans l'enceinte et à $T = 85^\circ\text{C}$
 $m_a = \frac{P_0 V}{R T_0} \rightarrow$ l'air se réchauffe $= \frac{P_{\text{air}} V}{R T_1}$
 il n'y a pas d'eau gazeuse

Donc la pression partielle est nulle.
 $P_{\text{air}} = P_0 \frac{T_1}{T_0} = 1 \times \frac{(273+85)}{293} = 1,22 \text{ bar}$
 la pression partielle d'eau (g) est égale à la
 donc $P_{\text{eau}} = 1,69 - 1,22 = 0,47 \text{ bar}$

4) Lorsque tout l'air a été chassé, la pression de gaz totale.
 On considère que la pression à l'intérieur reste environ constante, la soupape servant à réguler cette dernière.

Lorsque $P_{\text{eau},g} = P_1 = P_{\text{sat}} = 1,69 \text{ bar}$.

$$P_{\text{sat}} = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4 \Rightarrow t = \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \right)^{1/4} 100 = \left(\frac{1,69}{1} \right)^{1/4} 100 = 114^\circ\text{C}$$

5) On souhaite une pression constante dans l'enceinte, donc la soupape doit pouvoir éliminer la pression plus élevée nécessaire une résistance des matériaux plus importante, donc un coût plus important.

6) Pour avoir la meilleure stérilisation possible, il faut un air sec et sans impureté. On peut faire le vide d'air également. L'air évacué l'air présent initialement.

7) $P_{\text{sat}} = \left(\frac{134}{100} \right)^4 = 3,22 \text{ bar}$

La pression est plus importante car il n'y a pas de soupape dans l'autoclave. P