

2024/2025

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. À $\theta = 125^\circ\text{C}$, 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. Bilan énergétique sur un fil

Un fil de fer cylindrique de section $s = 2 \text{ mm}^2$, de longueur $\ell = 1 \text{ m}$ et de température initiale égale à celle du milieu ambiant $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$, a une résistivité $\rho = 1,1 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. On donne $c = 460 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ la capacité thermique massique du fer et $\mu = 8000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ sa masse volumique.

A $t = 0$, on fait passer un courant d'intensité $I = 10 \text{ A}$ dans ce fil. On note $\theta(t)$ la température du fil à l'instant t supposée uniforme. Une partie de la puissance produite par effet Joule est rayonnée dans le milieu ambiant selon la loi $P = kS(\theta - \theta_0)$ où $k = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ est une constante et S la surface latérale du fil cylindrique.

A partir d'un bilan énergétique pendant une durée élémentaire, déterminer la loi d'évolution $\theta(t)$. Déterminer la constante de temps de cette évolution, ainsi que la température finale atteinte par le fil.

II. Réaction de Sabatier

Et si les énormes quantités de dioxyde de carbone émises par les centrales thermiques, mais aussi les cimenteries ou encore les gisements de gaz naturel étaient récupérées pour fabriquer des carburants synthétiques ?

Les études de la réactivité du dioxyde de carbone ne sont pas nouvelles. Paul Sabatier a reçu le prix Nobel de Chimie en 1912 pour l'étude de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane et en eau, dont l'équation est la suivante : $\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Cette réaction, appelée réaction de Sabatier, est actuellement utilisée pour produire de l'eau à bord de la station spatiale internationale. Le catalyseur utilisé par Paul Sabatier était le nickel ; d'autres catalyseurs comme le ruthénium peuvent être utilisés.

Expérimentalement, la réaction de Sabatier est effectuée à 573 K , sous une pression totale P_{tot} fixée à $2,1 \text{ bar}$, sur catalyseur à base de ruthénium, à partir d'une mole de CO_2 et quatre moles de H_2 . Après passage sur le catalyseur, on mesure une pression de dihydrogène, p_{H_2} , égale à $0,12 \text{ bar}$.

A partir d'un tableau d'avancement, montrer qu'il y a des relations simples entre certaines pressions partielles. Déterminer alors les pressions partielles p_{CH_4} , p_{CO_2} et $p_{\text{H}_2\text{O}}$ après passage sur le catalyseur. Vérifier les résultats obtenus.

III. Présence d'eau liquide

La présence d'eau liquide et d'une atmosphère, permettant le processus de photosynthèse, ainsi que l'existence d'un champ magnétique servant de bouclier aux rayonnements cosmiques, sont nécessaires à l'apparition de la vie.

Planètes	Distance au Soleil	Température moyenne en surface	Pression atmosphérique	Composition de leur atmosphère	$\frac{B_{planète}}{B_T}$
Mercur	0,30 à 0,47 UA	- 170 °C à 430 °C	$\sim 10^{-9}$ Pa	Quasiment sans atmosphère	10^{-2}
Vénus	0,72 UA	470 °C	$9,3 \cdot 10^6$ Pa	Principalement du dioxyde de carbone	Trop faible pour être mesuré
Terre	1 UA	- 93,2 °C à 56,7 °C	$1,013 \cdot 10^5$ Pa	~ 80 % de diazote ~ 20 % de dioxygène	1
Mars	1,4 à 1,7 UA	- 100 °C à 0 °C	600 Pa	Peu épaisse. Principalement du dioxyde de carbone	$2 \cdot 10^{-3}$

1 UA = $1,5 \cdot 10^{11}$ m ; distance Terre-Soleil ; B_T : champ magnétique terrestre moyen ; $B_{planète}$: champ magnétique de la planète.

D'après : <http://www.syti.net/UniversEquilibre.html>
http://media.eduscol.education.fr/file/EEDD/64/5/EauRessourceVitale_fiches_141645.pdf
 wikipédia

Enquête sur l'univers, Audouze et Chièze, Nathan, mai 1990

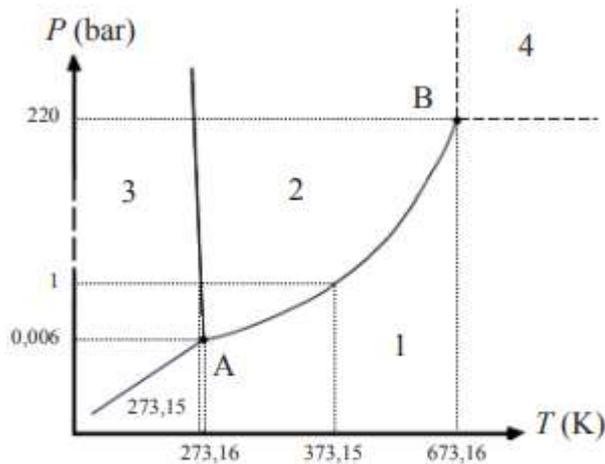


Figure 1 - Diagramme (P, T) de l'eau

1. Associer à chaque domaine (numérotés de 1 à 4) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.
2. Donner les noms des points A et B.

Si l'eau n'existe plus sous forme liquide, elle a du néanmoins être présente sous cette forme dans le passé. Les volcans martiens ont dû éjecter de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont donné naissance à de l'eau dont les canaux conservent la trace de son écoulement. Lors d'un refroidissement ultérieur de la planète, l'eau a dû disparaître sous forme de glace dans le sol.

3. D'après le texte sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ?

4. Valider cette hypothèse en vous aidant du tableau et du diagramme (P, T) de l'eau.

IV. Liquéfaction du diazote par détente isentropique

On donne en annexe le diagramme P (pression), h (enthalpie massique) du diazote.

Les isothermes sont représentées en rouge. Les isentropiques sont représentées en bleu.

Les isochores massiques en vert. Les isotitres massiques en gaz en noir.

1. Rappeler l'expression de l'enthalpie de vaporisation du diazote. Quelle relation d'ordre a-t-on entre l'enthalpie massique du diazote liquide et celle du diazote gazeux ?
2. Représenter l'allure du diagramme (P, h) puis, précisant, en justifiant, la position de l'état d'équilibre liquide vapeur, le domaine de l'état liquide, le domaine de l'état gazeux.
3. Quelle est la forme des isothermes dans le domaine de l'équilibre liquide vapeur ?
4. Si on assimile la vapeur sèche à un gaz parfait, quelle relation lie l'enthalpie massique et la température ? En déduire l'allure des isothermes du gaz dans le diagramme (P, h). D'après l'allure du diagramme réel dans quel domaine peut-on assimiler la vapeur sèche à un gaz parfait ?
5. Quelle est la forme des isothermes dans la partie liquide du domaine ?

On cherche à obtenir du diazote liquide à la température -190°C .

6. Déterminer à cette température, l'entropie massique de N_2 liquide et de N_2 gaz.

Dans la machine de Claude on réalise pour cela une détente réversible dans une turbine parfaitement calorifugée de l'état $E1(P_1, T_1) = -110^\circ\text{C}$, $s_1 = 1,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ vers l'état $E2(P_2, T_2 = -190^\circ\text{C}$, s_2).

7. Placer le point 1 sur le diagramme. Quel est la valeur de P_1 ? Sous quel état de la matière se trouve le diazote ?
8. Quelle est la valeur de s_2 ? Placer le point 2 sur le diagramme et en déduire la valeur de P_2 . Sous quel(s) état(s) de la matière se trouve le diazote ?
9. Déterminer le titre massique en vapeur dans l'état 2 par trois méthodes différentes.

V. Transformation d'une masse d'eau

Soit une vapeur d'eau juste saturante de 1 kg qui subit une évolution isentropique de la pression $P_1 = 20$ bar et de la température $T_1 = 212$ °C à la pression $p_2 = 0,5$ bar et à la température $T_2 = 81$ °C. A l'état final on obtient un mélange liquide-vapeur.

On donne $c_l = 4,18$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹ pour de l'eau liquide et on suppose cette capacité thermique massique indépendante de la température le long de la courbe d'ébullition.

On donne les enthalpies massiques de vaporisation de l'eau : $l_v(T_1) = 1850$ kJ.kg⁻¹ et $l_v(T_2) = 2270$ kJ.kg⁻¹.

1. a. Représenter sur un diagramme de Clapeyron (P =pression, v =volume massique) les isothermes T_1 et T_2 .
- b. En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, calculer la valeur du volume massique dans les conditions (T_1, P_1) et (T_2, P_2) . Placer ces deux points sur le diagramme précédent. On ne cherchera pas à respecter les échelles.
- c. Quelle valeur peut-on prendre pour le volume massique de l'eau liquide dans les mêmes conditions ? Placer ces deux points sur le diagramme précédent.
- d. Où se trouve la courbe d'ébullition ? Où est l'état initial ? Lors d'une détente quelle évolution subit le volume massique du système ? Représenter l'état final sur le diagramme de Clapeyron.
2. a. Quelle relation a-t-on entre la variation d'enthalpie et la variation d'entropie pour une transformation isobare réversible ? En déduire l'expression de la variation d'entropie subie par le système au cours d'une liquéfaction totale à T_1 en fonction des données.
- b. Exprimer la variation d'enthalpie, puis d'entropie subie par le système au cours d'une vaporisation partielle à T_2 en fonction des données.
- c. Déterminer la variation d'entropie d'un liquide lorsque sa température liquide évolue de T_1 à T_2 réversiblement.
- d. Représenter les 3 transformations précédentes sur le diagramme de Clapeyron. En déduire le titre massique en vapeur dans l'état final, ainsi que le volume massique de l'état final.
3. En déduire la variation d'enthalpie accompagnant la transformation.

R728 Ref: W.C.Reynolds: Thermodynamic Properties in SI

DTU, Department of Energy Engineering
s in [kJ/(kg K)], v in [m³/kg], T in [°C]
M.J. Skovrup & H.J.H Knudsen. 24-12-18

