

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

2. Variation élémentaire des fonctions d'état

Exprimer la variation élémentaire d'énergie interne en fonction de la température pour un gaz parfait puis pour une phase condensée.

Mêmes questions pour la variation élémentaire d'enthalpie.

On considère une transformation isochore, que devient l'identité thermodynamique dU ?

On considère une transformation isobare, que devient l'identité thermodynamique dU ?

Exprimer la variation élémentaire d'entropie pour une transformation adiabatique,

pour une transformation adiabatique et réversible,

pour une transformation isochore en fonction de la température, entre autres

pour une transformation isobare réversible en fonction de la température.

3. Calcul de l'entropie créée

On chauffe à volume constant 1 mol de vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait de la pression initiale $P_i = 1 \text{ bar}$, de $T_i = 120^\circ\text{C}$, en la plaçant en contact avec un thermostat de température $T_{\text{th}} = 200^\circ\text{C}$. $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On donne pour l'eau $\gamma = 1,3$.

a) Quelle est la température finale de la vapeur d'eau ?

b) Déterminer la pression finale.

c) Appliquer à la vapeur d'eau les premier et deuxième principes.

d) Calculer l'entropie échangée au cours de la transformation.

e) Montrer que $dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$ pour un gaz parfait. En déduire que pour la transformation précédente $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_{\text{th}}}{T_i} \right)$. AN.

f) En déduire la valeur de l'entropie créée. Conclure.

4. Vaporisation de l'eau à pression constante

On chauffe une masse $m = 1,00 \text{ kg}$ d'eau sous une pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$ de $T_i = 80,0^\circ\text{C}$ à $T_f = 120,0^\circ\text{C}$.

capacités thermiques massiques $c_{\text{eau(l)}} = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$; $c_{\text{P,vapeur}} = 2010 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

enthalpie massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^0 = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Déterminer le transfert thermique reçu par l'eau au cours de la transformation.

2. Déterminer la valeur de l'entropie massique de vaporisation.

Pour une transformation isobare, la variation d'entropie due à l'échauffement s'écrit $dS = mc_p \frac{dT}{T}$

3. En déduire la variation d'entropie de l'eau au cours de la transformation

5. 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 ?

6. 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.

7. 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, les points d'équilibre solide liquide et liquide gaz sous 1 bar. Préciser les températures de ces deux derniers points.

b) Déterminer, pour chaque partie du diagramme, si les variables intensives P et T sont indépendantes ou liées. Ecrire 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 $P_{\text{sat}} = 4,76 \text{ bar}$.

c) Placer ce point sur le diagramme (P, T)

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.

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

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

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

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

h) Tracer le diagramme de Clapeyron P(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.

i) 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.

8. 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. La résistance électrique R de ce fil s'écrit $R = \rho \cdot \ell / s$

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 : $\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} = \text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.

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, les réactifs étant dans les proportions stoechiométriques. 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.

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.

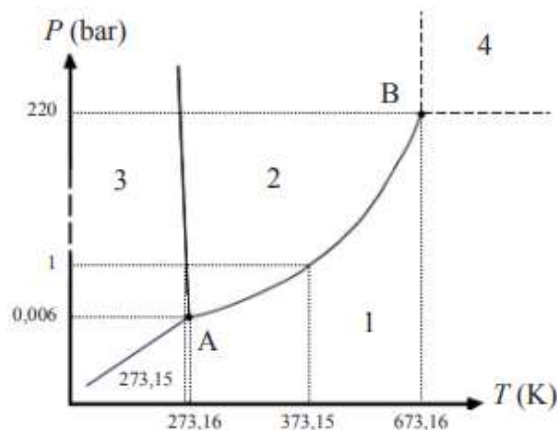


Figure 1 - Diagramme (P, T) de l'eau

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.

Planètes	Distance au Soleil	Température moyenne en surface	Pression atmosphérique	Composition de leur atmosphère	$\frac{B_{planète}}{B_T}$
Mercure	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 le texte sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ?
- Valider cette hypothèse en vous aidant du tableau et du diagramme (P, T) de l'eau.

IV. gonflage d'un gilet de sauvetage

On étudie le modèle à " gonflage automatique hydrostatique " d'un gilet de sauvetage : lors de l'immersion, la pression de l'eau agit sur une membrane qui libère le percuteur d'une cartouche de gaz sous haute pression. Le gaz se détend, assurant ainsi un gonflage immédiat de la vessie (enveloppe étanche) du gilet.

Le modèle de gilet étudié a un volume de 15L pour lequel une cartouche d'une contenance de 33 g de dioxyde de carbone, CO_2 , est préconisée. Le volume utile de la cartouche de CO_2 est de 15 mL



Données			
Atome	Numéro atomique	Nombre de masse	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C	6	12	12
O	8	16	16
Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ Pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,0 \text{ bar}$ Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$			

θ (°C)	P (bars)	v' volume massique du liquide saturant (m^3/kg)	v'' volume massique de la vapeur saturante (m^3/kg)	h' enthalpie massique du liquide saturant (kJ/kg)	h'' enthalpie massique de la vapeur saturante (kJ/kg)
10	45,06	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	27,2	228,6
15	50,93	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	42,3	222,6
20	57,33	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-3}$	58,6	213,9
25	64,32	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	78,7	198,2
30	71,92	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	108,5	171,5
31,1	73,76	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	139,8	139,8

Tableau 1 - Table de caractéristiques de CO_2 pour l'équilibre liquide-vapeur

Capacité thermique massique à pression constante de $\text{CO}_{2(g)}$: $c_P = 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Chaque fois que c'est nécessaire, on suppose que le $\text{CO}_{2(g)}$ se comporte comme un gaz parfait. On fournit en figure 3 le diagramme de phase dans le plan (Pression, Température) pour le CO_2 , ou courbe d'équilibre liquide-vapeur. (1) et (2) sont des domaines, (3) et (4) sont des transformations et (5) est un point particulier.

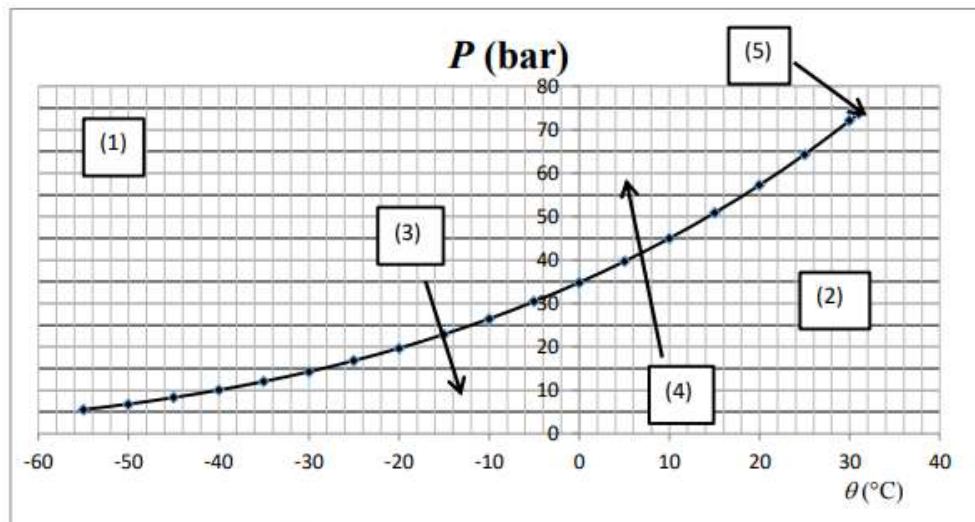


Figure 3 - Courbe d'équilibre liquide - vapeur pour CO_2

1. Donner les 5 noms manquants de la figure 3.
2. En respectant au mieux les échelles, tracer les isothermes 25°C et 30°C sur un diagramme (p,v) , représentant la pression en fonction du volume massique du CO_2 . On notera les valeurs numériques remarquables, ainsi que celles qui correspondent au point 5 de la figure. Tracer l'allure de la courbe de saturation et annoter les différentes parties de ce diagramme.
3. Quelle quantité de matière de CO_2 trouve-t-on dans les cartouches préconisées pour le gonflage du gilet ?
4. Quelle serait la pression à l'intérieur de la cartouche si tout le CO_2 à la température $T = 300\text{ K}$ se trouvait à l'état gazeux (hypothèse gaz parfait) ? Conclure éventuellement quant à l'état physique correspondant.
5. En calculant le volume massique du fluide dans la cartouche, justifier l'état physique dans lequel se trouve le CO_2 . Placer le point I correspondant sur le diagramme précédent.
6. La cartouche est percutée à 25°C . Dans quel état physique se trouve le CO_2 à l'état final ? Evaluer le transfert thermique au cours de cette transformation. En précisant les hypothèses faites, déterminer la variation de température subie par le CO_2 et conclure.

On suppose que le volume du gilet, initialement vide, est occupé uniquement par du dioxyde de carbone CO_2 gazeux, obtenu après ouverture de la cartouche. On suppose la température du gaz $T = 300\text{ K}$ ($\theta = 27^\circ\text{C}$). On considère que le gonflage est correct dès que la pression à l'intérieur du gilet dépasse la pression atmosphérique.

7. Montrer que la pression à l'intérieur du gilet permet un gonflage correct du gilet. Déterminer un ordre de grandeur du volume massique du CO_2 dans le gilet.

Sur le diagramme (p,v) , placer le point F représentant l'état précédent. On ne respectera pas les échelles.

On a supposé ici une détente isotherme du CO_2 lorsque la cartouche est percutée, mais cette détente est en réalité très rapide, si bien que la transformation peut plutôt s'apparenter à une détente adiabatique (1) suivie d'une évolution isochore (2).

8. On suppose ici, un état initial où CO_2 est sous forme vapeur saturante. Placer ce point I' sur le diagramme précédent. Représenter la transformation I'F, succession des 2 transformations (1) et (2) précédentes pour la phase gazeuse.

V. Vaporisation isotherme dans le vide :

On place dans un récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$, dans lequel on a préalablement fait le vide, une masse $m = 4,00 \text{ g}$ d'eau liquide. On suppose que l'eau subit une transformation isotherme.

Déterminer l'état final du système et représenter la transformation envisagée dans les diagrammes de Clapeyron et (P, T) lorsque la température initiale de l'eau est 80°C , puis lorsqu'elle est de 100°C .

Données : la vapeur d'eau sera modélisée par un gaz parfait, pression de vapeur saturante de l'eau à 80°C , $P_{s1} = 0,46 \text{ bar}$; à 100°C , $P_{s2} = 1,00 \text{ bar}$.

VI. Liquéfaction du diazote par détente isentropique

diagramme p,h couleur à anoter et à rendre avec l'exercice !!

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 $E1(P_1, T_1) = -110^\circ\text{C}$, $s_1 = 1,7 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) 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.

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, 26-10-08

