

# Examen Physique Générale II

## Thermodynamique

### SIE GC

## Énoncé

# Ne pas ouvrir avant le début de l'épreuve

### Instructions :

- Vérifier que votre nom et numéro sciper sont corrects.
- Le cahier ne doit pas être dégrafé, les pages ne doivent pas être séparées. Les brouillons ne seront pas ramassés. Seul le cahier de réponses est corrigé
- **Ne pas ajouter de feuilles sur papier libre. Elles ne seront pas scannées et donc pas corrigées**
- Des cadres libres ont été ajoutés à la fin des exercices et du feuillet, en cas de nécessité
- **Le ramassage des copies (cahier et énoncé) se fait uniquement à la table, même pour les départs anticipés**
- Seul document autorisé: un formulaire manuscrit A4 recto/verso. Pas de calculatrice. Pas de téléphone.
- L'énoncé de l'examen comporte 8 pages avec 3 exercices, numérotés de 1 à 3. Le cahier de réponses comporte 20 pages. Le nombre de points maximum pour cet examen est de 50 points + 3 points de bonus.
- Dans tous les problèmes, sauf indication contraire, les résultats sont à exprimer en fonction des données fournies et des constantes physiques connues. Chaque réponse doit être justifiée dans le cadre prévu à cet effet.
- Beaucoup des questions sont conceptuelles ou bien nécessitent très peu de calculs et sont indépendantes les unes des autres. On pourra admettre la solution d'une question donnée dans l'énoncé pour résoudre les questions suivantes.
- Pour les applications numériques (AN), **seul un ordre de grandeur est demandé.**

Durée de l'examen : 3 heures et 30 minutes

*Page vide*

## Exercice 1 : Prévention du botulisme (16 points)

Le botulisme est une intoxication alimentaire rare mais très grave causée par les toxines émises par la bactérie *Clostridium botulinum* qui peut se développer dans des conserves de viande, de poisson mais aussi de légumes. On considère en général que la toxine botulique est détruite par un chauffage à 85 °C de 5 minutes, par contre les spores de la bactérie qui peuvent recommencer à se développer lorsqu'elles retrouvent un milieu favorable ne sont détruites que par un chauffage à 120 °C. Dans ce problème on va s'intéresser dans un premier temps à la destruction de la toxine botulique et ensuite à la stérilisation, c'est à dire la destruction des spores de *Clostridium botulinum*.

Dans tout le problème, on suppose que dans la gamme de températures 80-120 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau,  $P_{\text{sat}}$ , dépend linéairement de la température,  $T$ , selon :  $P_{\text{sat}}(T) = P_{\text{sat}}(T_0) + b(T-T_0)$ . Par ailleurs, à 27 °C  $P_{\text{sat}} = 4$  kPa. On néglige aussi la variation du volume d'eau liquide avec la température.

Données numériques du problème :

$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  Constante des gaz parfaits. **On prendra  $R = 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  pour les applications numériques.**

$P_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$  Pression atmosphérique au niveau de la mer

$a = -12 \text{ Pa/m}$  Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude.

$P_{\text{lim}} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  Pression interne pour laquelle la vanne de la cocotte-minute s'ouvre (pratiquement l'ouverture de la vanne se fait quand il y a une différence de pression supérieure à une atmosphère entre l'intérieur et l'extérieur de la cocotte).

$V = 10 \text{ l}$  Volume disponible pour l'eau (liquide+gaz) dans la cocotte-minute

$V_{\text{eau}} = 1 \text{ l}$  Volume initial d'eau liquide dans la cocotte-minute

$T_{\text{cuis}} = 27^\circ\text{C}$  Température de la cuisine

$P_{\text{sat}}$  Pression de vapeur saturante de l'eau. On suppose que dans la gamme de températures 80-120 °C la pression saturante dépend linéairement de la température,  $T$ , selon :  $P_{\text{sat}}(T) = P_{\text{sat}}(T_0) + b(T-T_0)$

$b = 4,38 \text{ kPa/K}$  Variation de la pression de vapeur saturante de l'eau avec la température. **On prendra  $b = 5 \text{ kPa/K}$  pour les applications numériques.**

$P_{\text{sat}}(300 \text{ K}) = 4 \text{ kPa}$

$M_{\text{eau}} = 18 \text{ g/mol}$  Masse molaire de l'eau

$L = 540 \text{ kcal/kg}$  Chaleur latente d'évaporation de l'eau. **On prendra**

**$L = 480 \text{ kcal/kg}$  pour les applications numériques.**

### Destruction de la toxine botulique

On met le récipient à stériliser dans une casserole d'eau ouverte que l'on chauffe jusqu'à ébullition.

**-a-** Rappeler le lien entre température d'ébullition, pression de vapeur saturante de l'eau et pression atmosphérique. **Expliquer votre réponse.** Au niveau de la mer que valent, la pression de vapeur saturante de l'eau,  $P_{\text{sat}}$  et la température d'ébullition de l'eau,  $T_{\text{eb}}$  ?

**-b-** Potosí, au Pérou, est une grande ville située à très haute altitude, elle est située à 4 000 m d'altitude. À cette altitude-là, peut-on toujours détruire la toxine botulique par

chauffage dans de l'eau à ébullition ? On note  $a$ , le taux de variation de la pression atmosphérique avec l'altitude

### **Stérilisation des spores de la bactérie Clostridium botulinum**

Pour cela on utilise une cocotte-minute d'un volume,  $V$ , de 10 litres (aussi appelé autocuiseur, c'est essentiellement un récipient rigide et étanche avec une soupape qui s'ouvre quand la pression interne excède une certaine valeur). On y met 1 litre d'eau liquide,  $V_{\text{eau}}$ , puis on la ferme. On suppose que l'air présent dans la cocotte était initialement sec et à pression atmosphérique au niveau de la mer,  $P_{\text{atm}}$ . Dans tout l'exercice, on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. On néglige la variation du volume d'eau liquide avec la température.



**-c-** On laisse l'ensemble dans la cuisine à la température  $T_{\text{cuis}} = 27^\circ\text{C}$ . À l'équilibre, quelle est la pression totale,  $P_{\text{tot}}$ , dans la cocotte, quelle masse d'eau,  $m_{\text{vap}}$ , est sous forme de vapeur ? Commentez.

**-d-** On commence à chauffer la cocotte. La soupape est réglée pour autoriser une pression maximum de  $P_{\text{lim}} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  dans la cocotte. Soit,  $T_1$ , la température à laquelle la soupape commence à laisser échapper du gaz, calculez  $T_1 - T_{\text{eb}}$  ( $T_{\text{eb}}$ , température d'ébullition à  $P_{\text{atm}}$  niveau de la mer). Commentez le résultat. Calculez  $x_0$ , la fraction molaire d'air à l'ouverture de la soupape.

**-e-** On suppose que l'air et la vapeur d'eau sont constamment en mélange homogène. Donc par la soupape il sort un mélange air/vapeur d'eau, la pression,  $P_{\text{lim}}$ , étant maintenue grâce à l'évaporation de l'eau. À la fin tout l'air a été évacué et il ne reste plus que de l'eau sous les formes liquide et vapeur. Quelle est la température,  $T_2$ , quand il n'y a plus que de l'eau dans la phase gazeuse ? Cela permet-il de tuer les spores de la bactérie ?

**-f-** À quel moment l'eau commence-t-elle à bouillir ?

**-g-** Il se produit un accident et le couvercle de la cocotte explose. Le chauffage s'arrête et la pression exercée sur l'eau redevient la pression atmosphérique. Quelle est la masse d'eau,  $m_{\text{vap}}$ , libérée sous forme de vapeur jusqu'à ce que l'eau arrête de bouillir ? On notera  $c$ , la capacité calorifique massique de l'eau et  $m$  la masse d'eau liquide lorsque l'accident se produit ( $m \approx 1 \text{ kg}$ ). Pour l'application numérique, on rappelle que  $e^x \approx 1+x$  pour  $|x| \ll 1$ . *Indication* : exprimer la masse  $m$  comme fonction de la température  $T$  à l'aide d'une équation de bilan pour des variations  $dm$  et  $dT$ .

**Remarque** : Les cocotte-minute du commerce sont réglées pour atteindre la température de  $118^\circ\text{C}$  et ne permettent pas de tuer les spores de Clostridium botulinum. Il faut pour cela utiliser des appareils, appelés autoclaves, dont le fonctionnement est identique mais qui permettent d'obtenir des pressions plus élevées. Ces appareils sont en vente libre sur le continent Nord-Américain mais pas en Europe, où ils sont considérés trop dangereux.

## Exercice 2 : Formule de Clapeyron (18 points + 2 points Bonus)

Le but de ce problème est de démontrer la formule de Clapeyron, qui relie la chaleur latente molaire,  $L_{if}$ , de changement d'états de l'état  $i$  à l'état  $f$  ( $i, f$  : solide, liquide ou gaz) à la température,  $T$ , les volumes molaire,  $v_i$  et  $v_f$  des phases  $i$  et  $f$  et la dérivée de la courbe  $p_{if}(T)$  donnant la pression à laquelle s'effectue la transition de phase (c'est à dire la courbe délimitant les phases  $i$  et  $f$  dans un diagramme  $p$ - $T$  :

$$L_{if} = T(v_f - v_i) \frac{dp_{if}}{dT}$$

Dans tout le problème on considère que les chaleurs latentes sont constantes et donc indépendantes de la température.

On considère la transition de phase liquide/gaz d'un fluide. Le fluide initialement entièrement dans l'état liquide (état A) subit une détente isotherme quasi-statique, à la température  $T_1$ , jusqu'à se retrouver complètement sous forme gazeuse (état B).

**-a-** Sur un diagramme  $p$ - $V$  (pression-volume molaire) dessiner la transformation du fluide de l'état A à l'état B. Indiquez également la courbe de saturation ainsi que le point critique,  $K$ , la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$  et les volumes molaires  $v_l$  et  $v_g$  des phases liquides et gazeuses lors du palier de vaporisation.

**-b-** Une fois la détente isotherme effectuée, le gaz subit une détente adiabatique quasi-statique qui l'amène à la température  $T_2$  (état C). On effectue ensuite une compression isotherme quasi-statique qui le refait passer complètement dans la phase liquide. La compression est effectuée jusqu'à l'état D tel qu'une compression adiabatique quasi-statique permet de revenir dans l'état A. Sur un diagramme  $p$ - $V$  dessiner le cycle ABCD.

**-c-** Le cycle est-il moteur ou résistant ? Justifiez votre réponse.

**-d-** Quel est nom de ce cycle et quelle est son efficacité,  $\eta$  ?

**-e-** On considère maintenant le cas particulier où l'étape AB est réduite au palier de vaporisation, c'est dire  $V_A = v_l$  et  $V_B = v_g$ . On effectue l'étape CD à une température très légèrement inférieure à  $T_1$  :  $T_2 = T_1 - dT$ . Dessiner le cycle ABCD dans ce cas particulier. Indiquez également la courbe de saturation, les pressions de saturation  $P_{\text{sat}}(T_1)$ ,  $P_{\text{sat}}(T_1 - dT)$  et les volumes molaires  $v_l$  et  $v_g$  des phases liquides et gazeuses lors du palier de vaporisation.

**-f-** On note  $W_{ij}$  et  $Q_{ij}$ , les travaux et chaleurs échangés par le système avec l'extérieur lors des transformations de  $i$  à  $j$  ( $i, j = A, B, C$  ou  $D$ ). Rappeler la définition de la chaleur latente molaire de vaporisation,  $L_{lg}$ , et donner son expression en fonction d'un des  $Q_{ij}$ .

**-g-** Justifier pourquoi on peut négliger les travaux  $W_{BC}$  et  $W_{DA}$ , dans le calcul du travail échangé,  $\delta W$ , durant le cycle et donner l'expression de  $\delta W$  en fonction de  $dP_{\text{sat}}(T)$ ,  $v_l$  et  $v_g$ .

**-h-** Écrire l'efficacité du cycle,  $\eta$ , et en déduire la formule de Clapeyron.

**-i-** Cette démonstration est-elle valide pour les autres transitions de phase, solidification et sublimation ? Justifiez votre réponse.

**-j-** Dans le cas de la vaporisation, et, dans l'approximation que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait, écrire une version simplifiée de la formule de Clapeyron (formule de Clausius-Clapeyron) en fonction de la constante des gaz parfaits,  $R$ ,  $P_{\text{sat}}(T)$  et  $T$ , moyennant une approximation sur  $v_l$  et  $v_g$  que l'on précisera.

**-k-** En supposant que  $L_{lg}$  est constant, écrire le log du rapport de  $P_{\text{sat}}(T)$  à deux températures  $T$  et  $T_0$  :  $\ln(P_{\text{sat}}(T)/P_{\text{sat}}(T_0))$ , en fonction de  $R$ ,  $L_{lg}$ ,  $T$  et  $T_0$ .

**-l-** La formule (dite formule de Rankine) trouvée à la question précédente, est-elle aussi valable dans le cas de la sublimation ? Justifiez.

**Bonus -m-** Dans le cas de la fusion, les volumes molaires des deux phases sont comparables, mais, si on est assez éloigné du point critique, ils restent indépendants de la température et de la pression. Intégrer la formule de Clapeyron dans ce cas et en déduire la différence des pressions :  $P_{\text{fus}}(T) - P_{\text{fus}}(T_0)$ , à laquelle a lieu la fusion à deux températures  $T$  et  $T_0$ , en fonction de  $L_{\text{fusion}}$  (chaleur latente molaire de fusion),  $T$ ,  $T_0$  et les volumes molaires  $v_l$  et  $v_s$  des phases liquides et solides lors du palier de liquéfaction.

### Exercice 3 : Loi des gaz parfaits et lois de Joule (16 points + 1 Bonus)

Dans le cours nous avons établi l'expression de l'énergie interne,  $U$ , d'un gaz parfait à partir de la théorie cinétique des gaz ainsi que les deux lois de Joule qui stipulent que pour un gaz parfait l'énergie interne et l'enthalpie,  $H$ , ne dépendent que de la température :

$$\begin{aligned}dU_{GP} &= C_v(T)dT \\dH_{GP} &= C_p(T)dT\end{aligned}$$

Le but de ce problème est de montrer sans l'approche microscopique de la théorie cinétique des gaz, que l'équation d'état du gaz parfait implique les deux lois de Joule et réciproquement que l'équation d'état d'un système qui satisfait les deux lois de Joule est nécessairement celle du gaz parfait.

*Rappel* : Le lemme de Poincaré énonce que si  $df(x,y) = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$  est une différentielle totale exacte alors le théorème de Schwartz est vérifié, c'est à dire que :

$$\left(\frac{\partial P(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q(x,y)}{\partial x}\right)_y$$

*Note* : Les deux parties sont indépendantes et les réponses à chaque questions ne nécessitent que très peu de calculs.

#### Partie I : Équation d'état du gaz parfait $\Rightarrow$ lois de Joule.

Soit un système quelconque, on s'intéresse à des échanges de chaleur à volume,  $V$ , constant et on choisit donc la température,  $T$ , et  $V$  comme variables d'état indépendantes.

**-a-** Écrire la relation appelée relation fondamentale de la thermodynamique qui exprime  $dU$ , la différentielle de  $U$  en fonction de  $T$ , la différentielle  $dS$  de l'entropie,  $S$ ,  $p$  et  $dV$ .

**-b-** Que représente la quantité  $TdS$  ? Justifiez votre réponse.

- La quantité de chaleur échangée lors d'une transformation réversible  $TdS = \delta Q_{rev}$
- La quantité de chaleur échangée lors d'une transformation irréversible  $TdS = \delta Q_{irr}$
- L'excès de chaleur échangée lors d'une évolution irréversible comparée à la même transformation effectuée de manière réversible  $TdS = \delta Q_{irr} - \delta Q_{rev}$

**-c-** On veut maintenant exprimer  $TdS$  en fonction des variables d'états choisies,  $T$  et  $V$ .  
On note :

$$A = T \left( \frac{\partial S(T,V)}{\partial T} \right)_V \qquad I = T \left( \frac{\partial S(T,V)}{\partial V} \right)_T$$

Écrire  $dS(T,V)$  en fonction des dérivées partielles de  $S$  puis écrire  $TdS$  en fonction de  $A$ ,  $l$ ,  $dT$  et  $dV$  :

**-d-** Dédire des questions 1 et 3 une expression de  $dU(T,V)$  en fonction de  $A$ ,  $p$ ,  $l$ ,  $dT$  et  $dV$  :

**-e-** Montrer que  $A$  est la capacité calorifique à volume constant,  $C_v$ , telle qu'elle a été définie dans le cours,  $A = C_v$ .

**-f-** Il reste à calculer la quantité  $l - p$  pour un gaz parfait. Pour cela on cherche une autre expression de  $l$ . Soit la fonction d'état énergie libre,  $F = U - TS$ , écrire la différentielle,  $dF$ , de  $F$  en fonction de  $S$ ,  $p$ ,  $dT$  et  $dV$  :

**-g-** En déduire une relation entre  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  et  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

*Suggestion* : utilisez le lemme de Poincaré.

**-h-** En déduire une expression de  $l$  qui ne dépend que d'une dérivée partielle de la fonction d'état du système.

**-i-** Que vaut  $l - p$  pour un gaz parfait ? En déduire la première et la seconde loi de Joule pour un gaz parfait.

### **Partie II : Lois de Joule $\Rightarrow$ équation d'état du gaz parfait.**

On veut maintenant démontrer la réciproque : Si un système vérifie les deux lois de Joule alors son équation d'état est celle d'un gaz parfait.

**-j-** A partir des deux lois de Joule, montrer que le produit  $pV$  est une fonction, que l'on notera  $f$ , qui ne dépend que de la température :  $pV = f(T)$ .

**-k-** Il reste à montrer que  $f(T)$  est une fonction linéaire de la température. A partir de l'expression de  $dU$  pour un gaz vérifiant les lois de Joule et de l'expression générale de  $dU$ . Dédire une expression de  $dS$  pour un tel gaz en fonction de  $C_v$ ,  $T$ ,  $dT$ ,  $V$ ,  $f(T)$  et  $dV$ .

**-l-** En utilisant le lemme de Poincaré, montrer que  $f(T)/T$  est une constante que l'on notera  $K$  et en déduire la loi des gaz parfaits.

**Bonus -m-** Quelle loi historique des gaz parfaits nous permet de dire que la constante  $K$  est proportionnelle au nombre de moles,  $n$ , du gaz et donc  $K = nR$  ? La valeur de  $R$  doit ensuite être déterminée expérimentalement.