

exercice 4

1. 76 cm Hg (cf fonctionnement du baromètre).

2. On peut faire deux hypothèses :
 → la vapeur est sèche
 → la vapeur est saturante

• on suppose que la vapeur est saturante.

alors, $p = p_s(T) = 44 \text{ cm Hg}$.

l'équilibre de la colonne de mercure implique que :

$$(p_0 - p) \cdot S = \rho S h g \Rightarrow h = \frac{p_0 - p}{\rho g} = 32 \text{ cm.} \quad (\rho = \text{masse volumique du mercure})$$

Le volume offert à l'éther est donc de : $V = S(d - h) = 68 \text{ cm}^3$.

Cela correspond à une quantité d'éther gazeux égale à $n = \frac{pV}{RT} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

C'est à dire qu'il y a au moins $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'éther (il y a en plus l'éther liquide). C'est impossible car il n'y a que $n = \frac{m}{M} = 10^{-3} \text{ mol}$ d'éther.

• la vapeur est donc sèche, et il y a $n = 10^{-3} \text{ mol}$ d'éther gazeux.

On a toujours $h = \frac{p_0 - p}{\rho g}$, mais $p \neq p_s(T)$.

De plus, $pV = nRT$, avec $V = S(d - h)$.

$$D' \text{ où : } pS(d - \frac{p_0 - p}{\rho g}) = nRT \Leftrightarrow pSd - \frac{p_0 S}{\rho g} \cdot p + \frac{S}{\rho g} p^2 = nRT$$

$$\text{Soit } \frac{S}{\rho g} p^2 + (Sd - \frac{p_0 S}{\rho g}) p - nRT = 0. \quad \text{Numériquement : } 7,35 \cdot 10^{-10} p^2 + 2,65 \cdot 10^{-5} p - 2,44 = 0$$

On trouve $p = 0,42 \text{ bar} = 32 \text{ cm Hg}$ (l'autre solution est négative et ne convient donc pas)

La hauteur de mercure est alors de $h = \frac{p_0 - p}{\rho g} = 44 \text{ cm}$.

3. La première goutte d'éther liquide va apparaître lorsque la pression atteint la pression de vapeur saturante. Donc lorsque $V = S(d - h) = \frac{nRT}{p_s(T)}$, avec $n = 10^{-3} \text{ mol}$ (tout l'éther est encore gazeux) et $h = 32 \text{ cm}$ (cf le début de la question précédente).

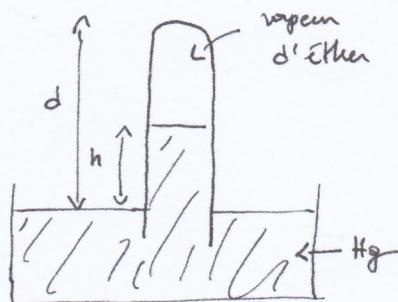
$$D' \text{ où } d = h + \frac{nRT}{S \cdot p_s(T)} = 74 \text{ cm.}$$

4. Puisqu'il y a du liquide, la pression est égale à la pression de vapeur saturante.

La hauteur de mercure reste donc égale à 32 cm. La hauteur offerte à l'éther est donc de $d - h = 42 \text{ cm}$. Donc une quantité d'éther gazeux $n = \frac{pV}{RT} = \frac{pS(d - h)}{RT}$

On trouve ainsi $n = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ($p = p_s(T)$) -

il y a donc $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'éther liquide, soit une masse de 42 mg environ.



Exercice 5

1. On donne l'identité thermodynamique $dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$. Etablir l'expression de la variation d'entropie d'un gaz parfait.

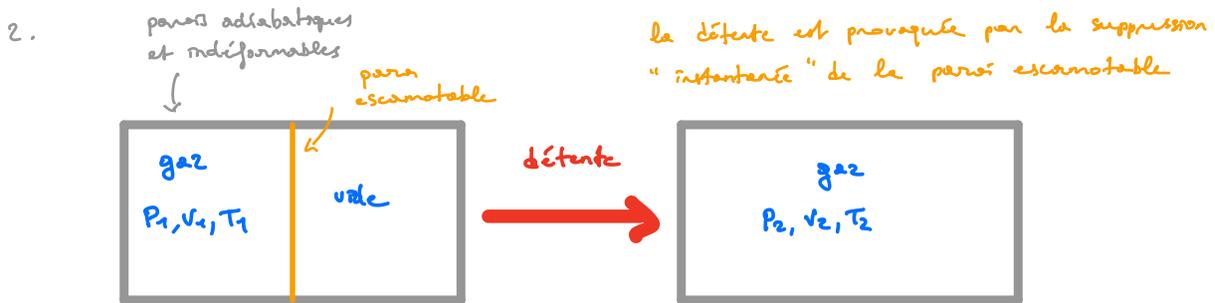
2. On réalise une détente de Joules Gay Lussac : une enceinte adiabatique et indéformable est initialement divisée en deux compartiments de volumes égaux par une paroi escamotable. Dans l'un on place n moles de gaz et on fait le vide dans l'autre. On note P_1 , V_1 et T_1 les grandeurs dans le compartiment où il y a du gaz. Puis on supprime la paroi. En considérant que le gaz se comporte comme un gaz parfait, décrire l'état final du gaz P_2 , V_2 et T_2 . En quoi cette expérience permet-elle de tester l'adéquation du comportement d'un gaz au modèle du gaz parfait ?

3. Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette détente.

4. On modifie la situation initiale : on met n moles de gaz dans chaque compartiment puis on supprime la paroi. Quelle est la variation d'entropie si les deux gaz sont de nature différente ? Si ils sont de même nature ?

5. On mélange à température et pression constantes 1 mole de dioxygène et 3 moles de diazote. Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble ? On mélange cette fois deux moles de diazote avec 1 mole diazote + 1 mole dioxygène déjà mélangés. Peut-on prévoir que la variation d'entropie sera plus faible que dans le premier cas ? La calculer.

1. $U = C_V T$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ pour un gp, donc $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$
 En intégrant, on obtient $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$



$\Delta U = W + Q = 0$ (aucun échange possible au travers des parois pendant la détente)

La détente de Joules Gay Lussac est isoénergétique

Comme $U = C_V T$ (pour l'ensemble des n mol de gaz, dans l'état 1 comme dans l'état 2), $\Delta U = C_V \Delta T \Rightarrow T_2 = T_1$

Comme $V_2 = 2V_1$, on en déduit $P_2 = \frac{P_1}{2}$.

Cette expérience a historiquement servi à tester le comportement des gaz (suit-elle le modèle gp ?) : comme pour un gp on est censé obtenir $T_2 = T_1$, plus la variation de température est faible et plus le gaz suit le modèle gp.

3. $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$, ce qui donne

$$\Delta S = nR \ln(2)$$

4. On reprend la même expérience mais le 2^o compartiment contient également n mol de gaz au lieu d'être vide -



On décompose, tant dans l'état 1 que dans l'état 2, le système (= tout ce qui est dans l'enceinte adiabatique et calorifugée) en deux sous-systèmes correspondant pour l'un au gaz A et pour l'autre au gaz B.

Pour chacun, qui comporte n mol de gaz, la température reste inchangée et le volume double. Donc pour chacun $\Delta S = nR \ln(2)$ comme précédemment, et comme les ΔS des deux sous-systèmes s'ajoutent,

$\Delta S = 2nR \ln(2)$ pour l'ensemble - Cette variation d'entropie est appelée entropie de mélange.

Ce résultat est correct si les deux gaz sont de nature différente (p. ex. N_2 et O_2) mais pas si ils sont de même nature (p. ex. O_2 et O_2).

Dans ce cas le raisonnement précédent est faux car il n'est pas possible de décomposer les $2n$ mol de gaz dans l'état final en 2 sous-systèmes de n mol, car toutes les particules sont identiques et, du fait de l'indiscernabilité des particules à l'état gazeux, il n'est pas possible de dire si une particule du gaz dans l'état 2 provient du compartiment de gauche ou de celui de droite. Alors, $\Delta S = 0$. Cette discussion est connue sous le nom de paradoxe de Gibbs.

5.

1 mol O_2

3 mol N_2

mélange

→

$T_1, P_1 = P_2$

mélange { 1 mol O_2

3 mol N_2

$\Delta S = nR \ln(4) + 3nR \ln\left(\frac{4}{3}\right) = nR(4 \ln(4) - 3 \ln(3))$

ΔS pour 1 mol O_2 ΔS pour 3 mol N_2

{ 1 mol N_2

2 mol N_2

1 mol O_2

ΔS

→

3 mol N_2

1 mol O_2

$\Delta S = -\Delta S' + \Delta S'' + \Delta S'''$

avec $\Delta S' = 2nR \ln(2)$ cf. 4 (gaz ≠)

$\Delta S'' = 0$ cf. 4 (mélange gaz)

$\Delta S''' = nR(4 \ln(4) - 3 \ln(3))$ voir ci-dessus

1 mol O_2

1 mol N_2

2 mol N_2

$\Delta S''$

→

1 mol O_2

3 mol N_2

D'où $\Delta S = 3nR(\ln(4) - \ln(3))$

Syst = gp, donc $U = C_V T$ et $H = C_P T$ donc :

$$\underline{Q_{BC} = C_V (T_C - T_B)} ; \quad \underline{Q_{EA} = C_V (T_A - T_E)} \quad \text{et} \quad \underline{Q_{CD} = C_P (T_D - T_C)}$$

3. Il faut utiliser la loi de Laplace pour les évolutions adiabatiques et réversibles $A \rightarrow B$ et $D \rightarrow E$:

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{Or, } \frac{V_A}{V_B} = a \quad \text{donc} \quad \underline{T_B = T_A \cdot a^{\gamma-1}}$$

$$a = \frac{V_A}{V_B}$$

$$c = \frac{V_D}{V_B}$$

$$d = \frac{P_D}{P_B}$$

Ensuite, $B \rightarrow C$ est isochore donc $\frac{P_B}{T_B} = \frac{P_C}{T_C}$ (eq. gp)

et $P_C = P_D$ ($C \rightarrow D$ isobare) donc $T_C = T_B \frac{P_C}{P_B} = T_B \frac{P_D}{P_B} \Rightarrow T_C = T_B \cdot d$

$$\text{D'où} \quad \underline{T_C = T_A \cdot d \cdot a^{\gamma-1}}$$

Puis, $C \rightarrow D$ étant isobare, $\frac{T_C}{V_C} = \frac{T_D}{V_D} \Rightarrow T_D = T_C \frac{V_D}{V_C}$ et $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_D}{V_B} = c$

$$\text{D'où} \quad \underline{T_D = T_A \cdot c \cdot d \cdot a^{\gamma-1}}$$

Enfin, $D \rightarrow E$ est ad + réversible, donc $T_E V_E^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$

$$\text{donc } T_E = T_D \left(\frac{V_D}{V_E} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et } V_E = V_A \quad \text{et } V_D = c V_B = \frac{c}{a} V_A$$

$$\text{d'où } \frac{V_D}{V_E} = \frac{c}{a}, \quad \text{et donc } T_E = T_D \left(\frac{c}{a} \right)^{\gamma-1}, \quad \text{d'où } T_E = T_A \cdot c \cdot d \cdot a^{\gamma-1} \left(\frac{c}{a} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{donc finalement} \quad \underline{T_E = T_A \cdot d \cdot c^{\gamma}}$$

Le rendement du moteur est défini par $\eta = \frac{|W|}{Q_C}$ avec $Q_C = Q_{BC} + Q_{CD}$

et $|W| = Q_C + Q_F$ (car $W + Q_C + Q_F = 0$) avec $Q_F = Q_{EA}$

$$\text{Donc : } Q_C = C_V (T_C - T_B) + C_P (T_D - T_C) = C_V T_A \left(d a^{\gamma-1} - a^{\gamma-1} \right) + C_P T_A \left(c d a^{\gamma-1} - d a^{\gamma-1} \right)$$

$$= T_A \left(C_V a^{\gamma-1} (d-1) + C_P d a^{\gamma-1} (c-1) \right) = T_A a^{\gamma-1} \left(C_V (d-1) + C_P d (c-1) \right)$$

$$Q_F = C_V (T_A - T_E) = C_V T_A (1 - d c^{\gamma})$$

$$\text{Finalement, } \eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \quad \text{avec} \quad \frac{Q_F}{Q_C} = \frac{C_V T_A (1 - d c^{\gamma})}{T_A a^{\gamma-1} (C_V (d-1) + C_P d (c-1))}$$

$$\text{Soit } \eta = 1 + \frac{1 - d c^{\gamma}}{a^{\gamma-1} ((d-1) + \gamma d (c-1))}$$

$c > 1$ et $d > 1$ (on voit facilement sur la cycle que $v_D > v_B$ et $p_D > p_B$) donc on a bien $\eta < 1$.