Chapitre P13

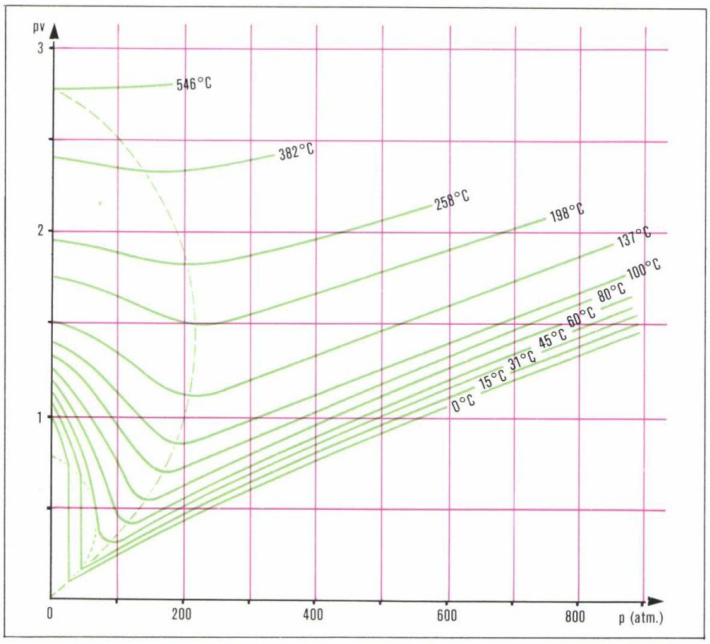
Systèmes thermodynamiques à l'équilibre

Notions et contenus	Capacités exigibles
Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.	Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.
État microscopique et état macroscopique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : $E_c = 3/2\,kT$.	Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
Système thermodynamique.	Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.	Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
Du gaz réel au gaz parfait.	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P, T). Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v), titre en vapeur.	Analyser un diagramme de phase expérimental (P, T). Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression. Positionner les phases dans les diagrammes (P, T) et (P, v). Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v).

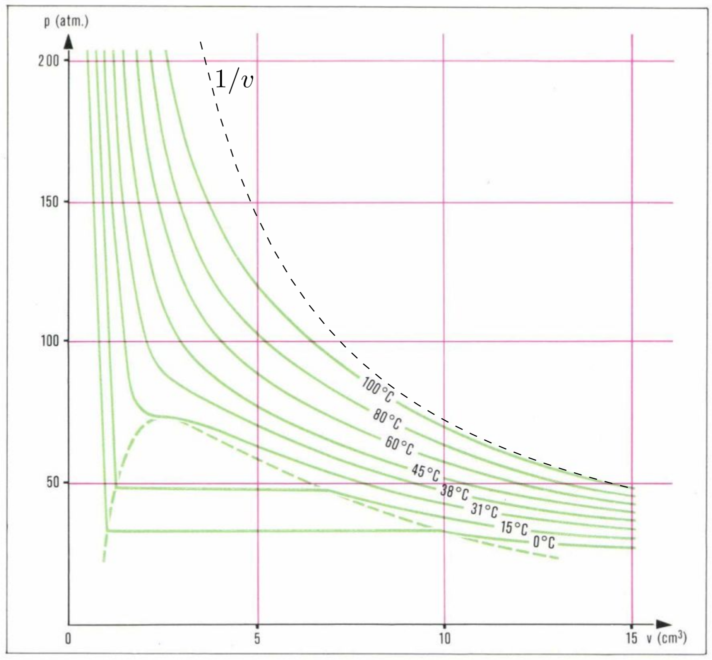
Questions de cours

- Définir les échelles microscopique, macroscopique et mésoscopique. Expliquer la nécessité de cette échelle.
- Définir le libre parcours moyen et donner des ordres de grandeur.
- Définir la température cinétique et la relier à la vitesse quadratique moyenne.
- Donner les conditions d'équilibre d'un système thermodynamique.
- Représenter le diagramme de phase d'un corps pur en indiquant les points particuliers ; évoquer le cas particulier de l'eau.
- Représenter sur un schéma légendé le diagramme de Clapeyron pour la transition liquide-vapeur avec quelques isothermes ; indiquer les phénomènes observés successivement lors de l'évolution le long d'une isotherme.
- Énoncer et démontrer le théorème des moments.

Document 1. Réseaux d'isothermes du dioxyde de carbone

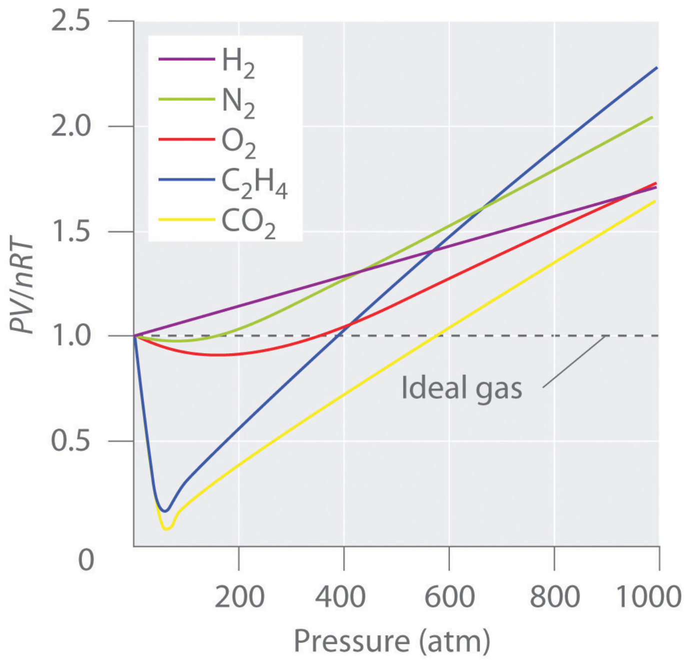


Réseau d'isothermes pour CO_2, coordonnées d'Amagat.

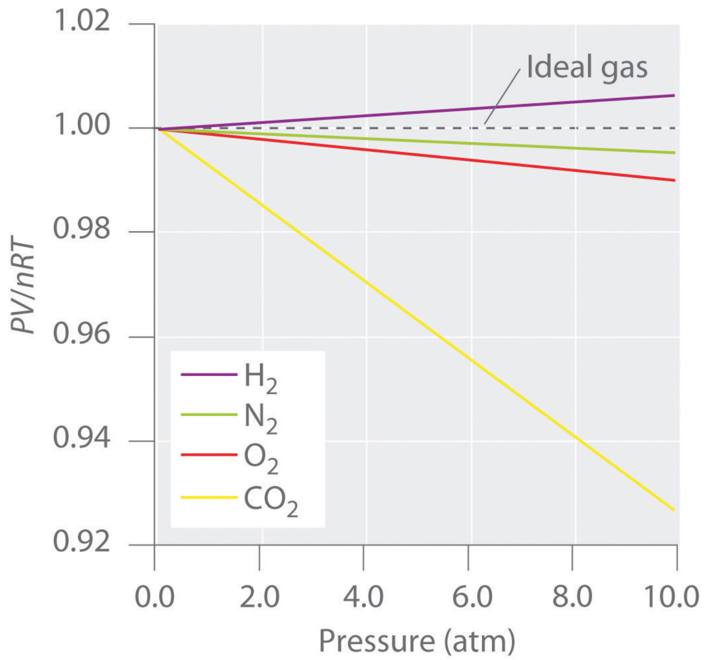


Réseau d'isothermes pour CO_2, coordonnées de Clapeyron.

Document 2. Isothermes de différents gaz en coordonnées d'Amagat

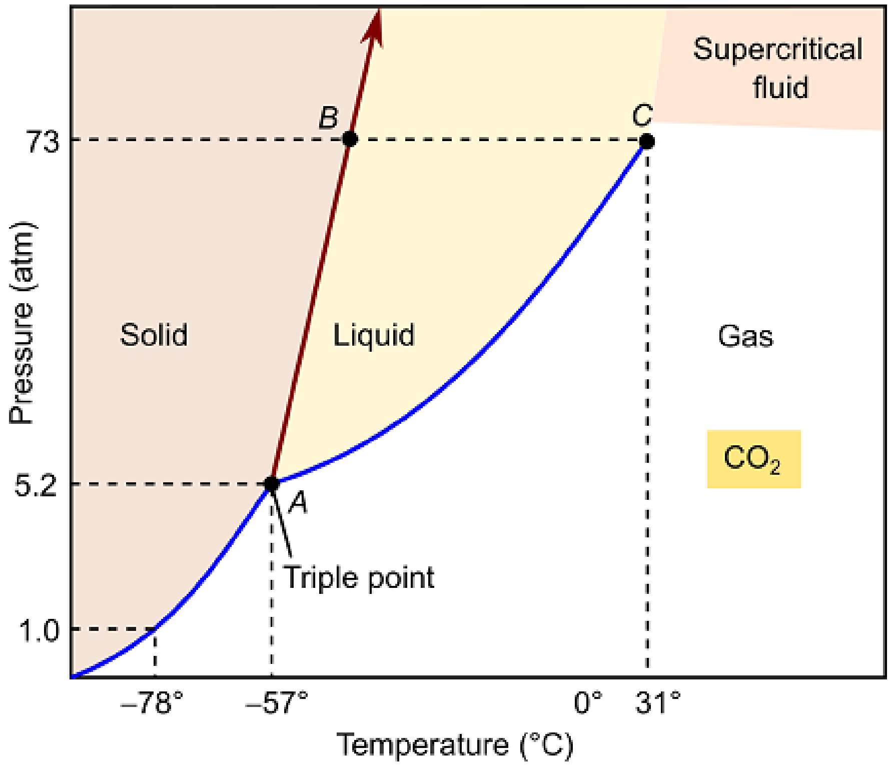


(a) *PV/nRT* at high pressures

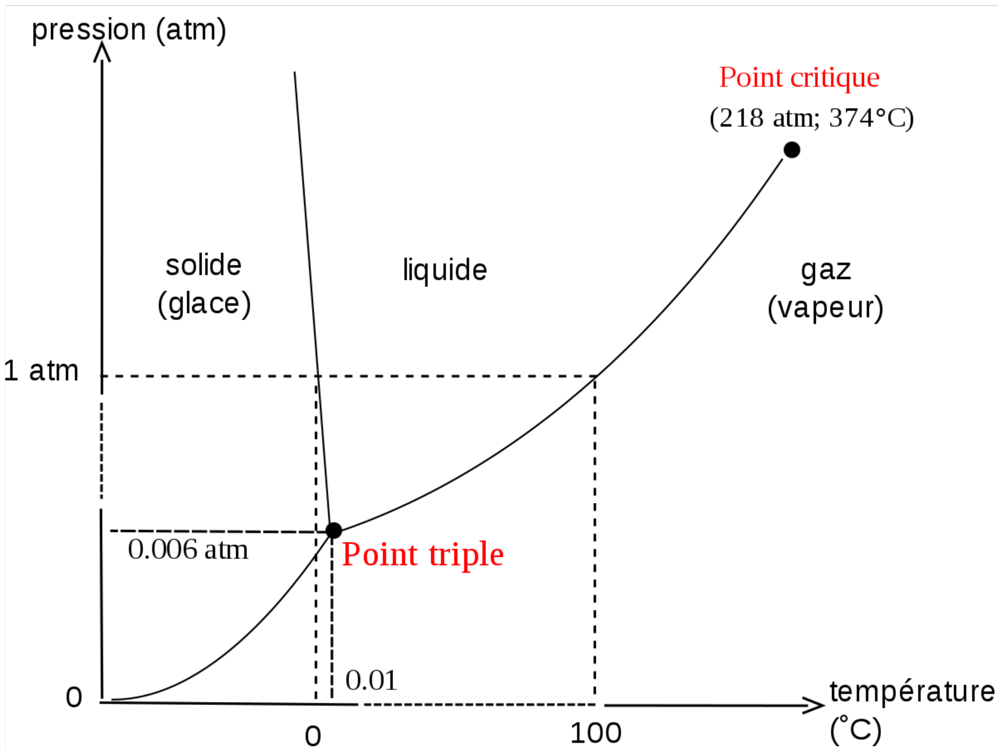


(b) *PV/nRT* at low pressures

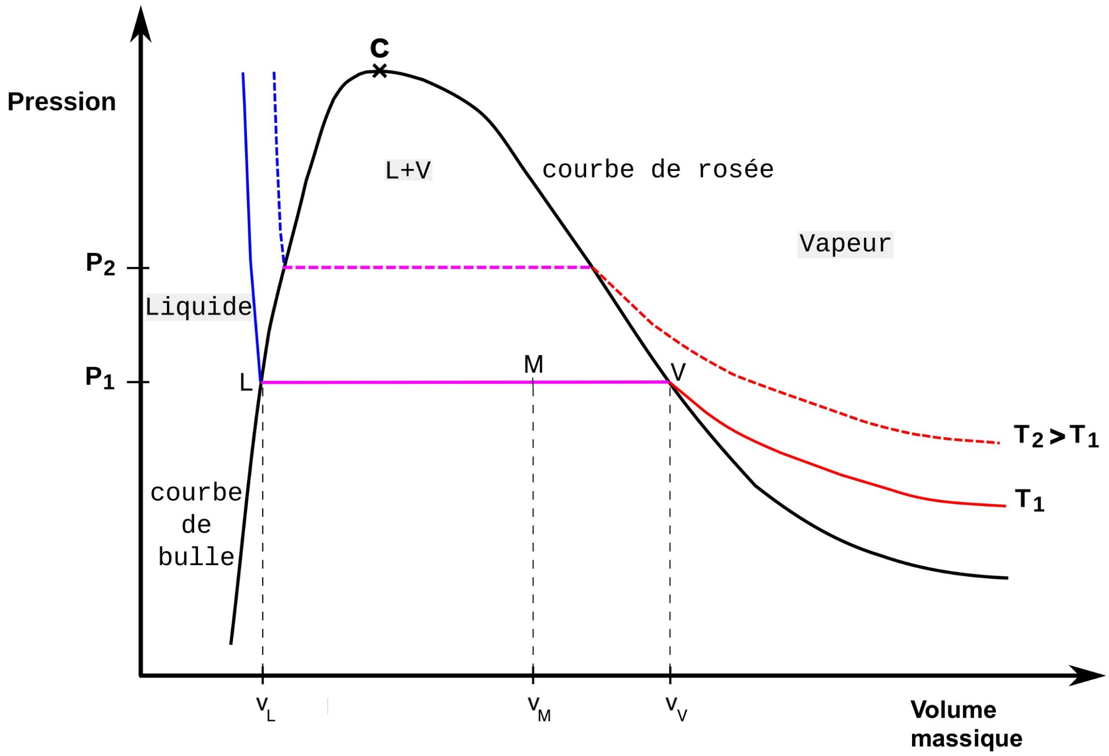
Document 3. Diagramme de phase d'un corps pur (CO_2)



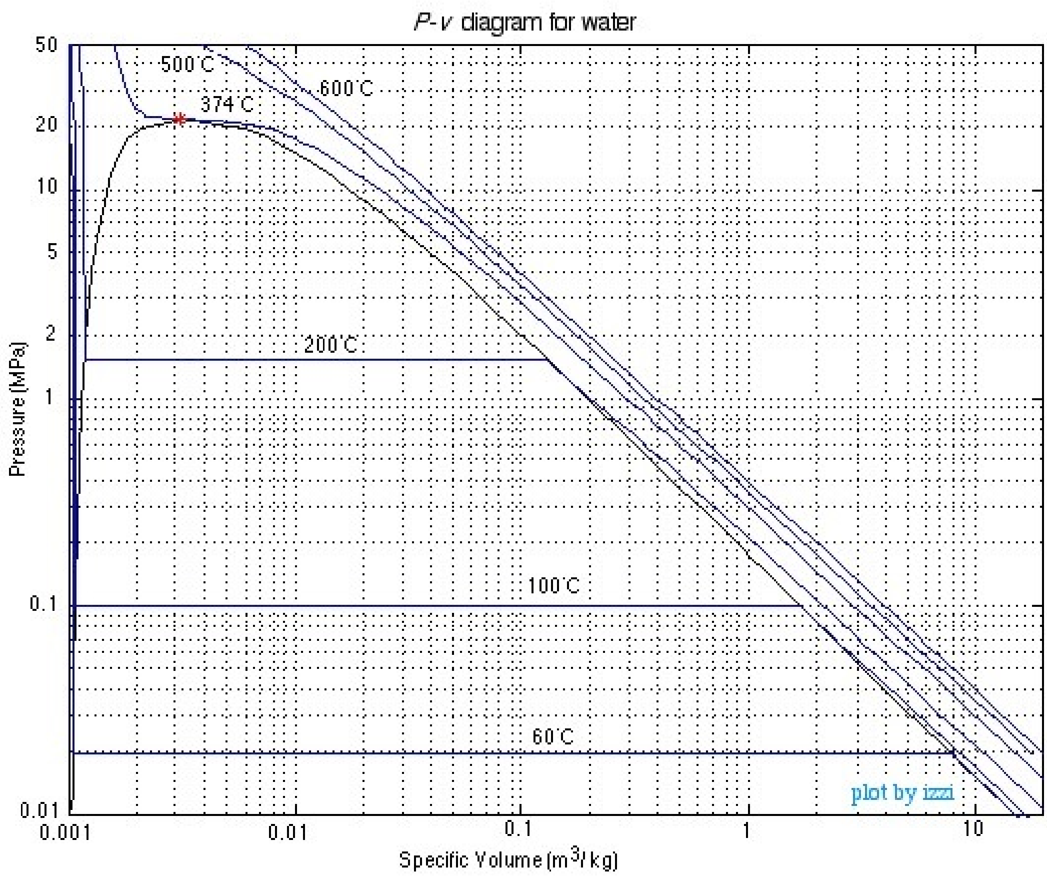
Document 4. Diagramme de phase de l'eau



Document 5. Diagramme de Clapeyron



Document 6. Diagramme de Clapeyron de l'eau en échelle log-log

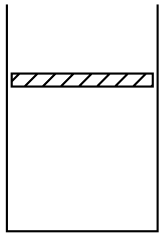


Exercice de cours A. Vitesse quadratique moyenne du dioxygène de l'air

Soit de l'air à température ambiante. Il contient principalement du diazote et du dioxygène.

1. Exprimer la masse d'une molécule de dioxygène.
2. En déduire l'expression de la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène dans l'air.
3. Faire l'application numérique et commenter.

Exercice de cours B. Piston lesté



Une quantité $n = 0{,}40\,\mathrm{mol}$ d'un gaz supposé parfait est emprisonnée dans un récipient cylindrique vertical de base circulaire de rayon $R = 10\,\mathrm{cm}$, fermé par un piston diatherme (ou diathermane, qui laisse passer la chaleur) de masse $m = 2\,\mathrm{kg}$ et libre de coulisser verticalement dans le récipient sans frottement.

L'air extérieur est à la pression 1 atm et à la température 25 °C.

1. En étudiant l'équilibre mécanique du piston, déterminer la pression du gaz emprisonné à l'équilibre.
2. Quelle est sa température ? En déduire son volume et sa hauteur.

Exercice de cours C. Propriétés de l'air

On assimile l'air à 25 °C et 1 bar à un gaz parfait. Sa masse molaire est $M = 29{,}0\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

1. Exprimer la masse volumique de l'air et calculer sa valeur numérique.
2. Faire de même avec le volume molaire.

Exercice de cours D. Équilibre liquide-vapeur de l'eau

On aspire dans une seringue un volume $V = 100\,\mathrm{mL}$ de vapeur d'eau saturante à pression atmosphérique $P = 1{,}013\,\mathrm{bar}$. On supposera les gaz parfaits.

Donnée : masse molaire de l'eau $M = 18{,}0\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

1. Quelle est la température de la vapeur ? En déduire la masse d'eau emprisonnée.
2. En maintenant fixé le volume de la seringue, on laisse son contenu se refroidir jusqu'à 60 °C, où la pression de vaopeur saturante vaut $P_{\mathrm{sat}} = 0{,}199\,\mathrm{bar}$. Dans quel état se trouve le système ?
3. En supposant que le volume du liquide est négligeable devant celui de la vapeur, déterminer le titre massique en vapeur.
4. Retrouver le résultat en utilisant le document 6.
5. En maintenant la température à 60 °C, on déplace le piston de la seringue. Quel est le volume lorsque tout le liquide s'est évaporé ?

Exercice 1. Vie courante (★)

1. Comment le linge peut-il sécher dans une pièce fermée à température ambiante ?
2. Pourquoi la cuisson des pâtes pose-t-elle problème en altitude ? Quel est l'intérêt d'utiliser une cocotte-minute ?
3. Quand on expire en hiver, pourquoi un nuage (constitué de gouttelettes d'eau) se forme-t-il ?

Exercice 2. Pot de confiture (★)

On prépare de la confiture en faisant cuire un mélange de fruits et de sucre. On verse ce mélange encore brûlant dans un pot de diamètre $D = 73\,\mathrm{mm}$, que l'on referme immédiatement. L'air qui surplombe la confiture dans le pot est à la pression atmosphérique et à la température de $80\,°\mathrm{C}$. On laisse le pot se refroidir jusqu'à la température ambiante de $20\,°\mathrm{C}$.

Évaluer la résultante des forces de pression exercées sur le couvercle. Commenter.

Exercice 3. Gonflage (★)

Un pneu sans chambre, de volume $V_0 = 2{,}5\,\mathrm{L}$ supposé constant, est gonflé à froid (au garage à $T = 20\,°\mathrm{C}$) à l'aide d'une pompe de volume propre $V = 250\,\mathrm{cm}^3$. Initialement le pneu est dégonflé (c'est-à-dire qu'il est à la pression atmosphérique) et à la fin il est gonflé sous une pression $P = 2{,}10\,\mathrm{bar}$ (cette valeur désigne la surpression par rapport à la pression atmosphérique).

1. Déterminer le nombre de coups de pompe nécessaire, si l'on suppose que l'air est un gaz parfait et que le gonflage se fait à température constante.
2. Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche désormais une pression de $2{,}30\,\mathrm{bar}$. Justifier et déterminer le paramètre manquant.

Exercice 4. Rosée (★)

Le degré d'hygrométrie de l'air est défini comme le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air et la pression de vapeur de saturante de l'eau à la température de l'air.

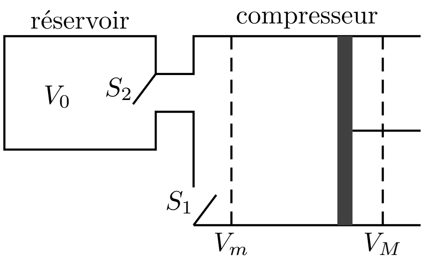
On considère une pièce de volume $30\,\mathrm{m}^3$ contenant de l'air à la pression atmosphérique, de température $20\,°\mathrm{C}$ et possédant un degré d'hyrométrie de $60\,\%$.

Les radiateurs coupés, la température de la pièce descend progressivement jusqu'à $5\,°\mathrm{C}$. Quelle masse d'eau passe à l'état liquide ?

Données des pressions de vapeur saturante de l'eau : $P_{\mathrm{sat}}(20\,°\mathrm{C}) = 2{,}34 \times 10^3\,\mathrm{Pa}$; $P_{\mathrm{sat}}(5\,°\mathrm{C}) = 872\,\mathrm{Pa}$.

Exercice 5. Compresseur (★★)

Un compresseur à piston prélève de l'air à la pression atmosphérique constante *via* une soupape S_1, puis le refoule dans un réservoir de volume V_0 *via* une soupape S_2. Le volume du compresseur varie entre une valeur minimale V_m et une valeur maximale V_M.



Lors de la phase d'aspiration, la soupape S_2 se ferme immédiatement, puis la soupape S_1 s'ouvre lorsque la pression dans le compresseur devient juste inférieure à la pression atmosphérique P_0. L'air à la pression atmosphérique est alors aspiré dans le cylindre.

Lors du retour du piston la soupape S_1 se ferme immédiatement, puis la soupape S_2 s'ouvre lorsque la pression dans le cylindre devient juste supérieure à la pression dans le réservoir.

L'air est considéré comme parfait et le processus suffisamment lent pour que l'air reste à température constante.

Initialement la pression est P_0 dans le réservoir, au bout de n aller-retour du piston elle vaut P_n. On étudie le $(n+1)^{\text{ième}}$ aller-retour.

1. Quel est le volume et la pression initiale de l'air dans le compresseur ?
2. Déterminer en fonction de V_m, P_0 et P_n, le volume V du compresseur pour lequel la soupape d'admission S_1 s'ouvre.
3. Déterminer en fonction de V_M, P_0 et P_n le volume V' du compresseur pour lequel la soupape de refoulement S_2 s'ouvre.
4. En déduire une relation entre P_{n+1} et P_n.
5. Exprimer la valeur maximale de la pression dans le réservoir.

Exercice 6. Equilibres d'un piston (★★)

Un cylindre horizontal de section S fermé aux deux bouts est séparé en deux compartiments égaux de longueur ℓ par un piston de masse m pouvant se mouvoir sans frottement. Les deux compartiments contiennent un gaz parfait. La pression des gaz est $P_0 = 10{,}0\,\text{kPa}$ et leur température $T_0 = 0\,°\text{C}$. On note $\Delta P = \dfrac{mg}{S} = 1{,}0\,\text{kPa}$ où g est l'intensité de la pesanteur.

On relève le cylindre verticalement, la température des gaz étant maintenue à T_0. Le piston descend avant d'atteindre une position d'équilibre. On note x la proportion de chute du piston, c'est-à-dire que le compartiment du bas a une hauteur $\ell(1-x)$.

1. Déterminer la valeur de x ainsi que les pressions dans les deux compartiments.
2. On chauffe l'ensemble jusqu'à atteindre la température $T_1 = 100\,°\text{C}$. Quelle est la position finale du piston ?
3. Est-il possible de le ramener dans sa position médiane initiale en chauffant suffisamment ?

Exercice 7. Modèles de gaz réels (★★★)

Le modèle de Clausius conduit à l'équation d'état suivante : $P(V - nb) = nRT$ où b est un coefficient empirique positif.

1. Que vaut le volume limite du gaz lorsque la pression devient très grande ? En déduire le sens physique de b.
2. Tracer les isothermes du gaz de Clausius dans le diagramme d'Amagat.
3. Comment vérifier expérimentalement la validité de ce modèle et déterminer la valeur de b ?
4. En s'appuyant sur le graphe du facteur de compressibilité donné dans le cours, indiquer dans quelles limites ce modèle est satisfaisant.

Une amélioration a été proposée par van der Waals, avec l'équation d'état suivante :

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

Le terme de correction de pression, an^2/V^2, représente l'effet des forces d'interaction entre particules, et b a la même signification que dans le modèle de Clausius.

5. Montrer qu'au premier ordre en b/V_m et $a/(PV_m^2)$, l'équation de van der Waals se met sous la forme : $PV_m = RT(1+Pf(T))$ où l'on donnera l'expression de $f(T)$.
6. Dans ces conditions, tracer les courbes isothermes dans le diagramme d'Amagat. Montrer qu'il existe une température, dite température de Mariotte, pour laquelle le fluide se comporte comme un gaz parfait dans ce diagramme.

Ce modèle permet également de prédire l'existence du point critique, qui est caractérisé dans le diagramme de Clapeyron par une isotherme de pente et d'inflexion nulles, c'est-à-dire telle que $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$.

7. Déterminer les expressions du volume critique V_c, de la température critique T_c et de la pression critique P_c dans le modèle de van der Waals.

Réponses

Exercice 2 : 72 N.

Exercice 3 : 1. 21 coups de pompe ; 2. température : 39 °C.

Exercice 4 : 107 g.

Exercice 5 : 2. $V = P_n V_m / P_0$; 3. $V' = P_0 V_M / P_n$; 5. $P_{lim} = (V_M/V_m)P_0$.

Exercice 6 : 1. $x = 5{,}0\,\%$; 2. $x' = 3{,}6\,\%$.

Exercice 7 : 5. $f(T) = \dfrac{bRT - a}{(RT)^2}$; 6. $T_M = \dfrac{a}{bR}$; 7. $T_c = \dfrac{8}{27bR}$; $P_c = \dfrac{4-3a}{27b^2}$.