Thermodynamique – chapitre 2

Correction du TD d'application

I Pression des pneus

La pression préconisée sur les roues avant d'une Mégane est de 2,2 bar. On règle la pression des pneus un jour froid de cet hiver, par une température extérieure de $-5\,°\mathrm{C}$.

1 En supposant que le volume des pneus ne varie par et qu'il n'y a aucune fuite d'air possible, quelle sera l'indication du manomètre un jour chaud cet été, par une température extérieure de $30\,°\mathrm{C}$?

Réponse

Comme la quantité de matière n d'air contenue dans le pneu et son volume sont des constantes, alors d'après l'équation d'état du gaz parfait on a

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P_2 = \frac{T_2}{T_1}P_1} \Rightarrow \underline{P_2 = 2{,}5\,\mathrm{bar}}$$

◇

2 Calculer la variation relative de pression due au changement de température. Que conseillez-vous ?

Réponse

La variation relative de pression est $\Delta P/P_1 = 14\%$. Elle est supérieure à 10%, ce qui est loin d'être négligeable. Le meilleur conseil à donner est de refaire la pression des pneus ! Notez par ailleurs qu'il est préconisé de la vérifier chaque mois, et **indispensable** de le faire au moins deux fois par an **et** avant les grands trajets.

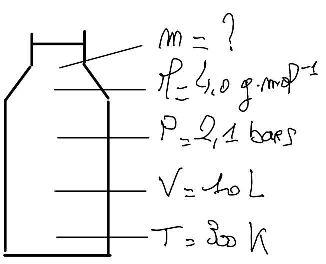
◇

II Fuite d'hélium

On considère une bouteille de volume constant $V = 10\,\mathrm{L}$ contenant de l'hélium, modélisé comme un gaz parfait monoatomique, à la pression $P = 2{,}1\,\mathrm{bar}$ et à la température $T = 300\,\mathrm{K}$. On donne $M(\mathrm{He}) = 4{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$ et $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$.

1 Calculer la masse m d'hélium dans la bouteille, puis la densité particulaire n^*, c'est-à-dire le nombre d'atomes par unité de volume.

Réponse



$$PV = nRT \quad \text{et} \quad m = nM$$

$$\Leftrightarrow \boxed{m = \frac{PVM}{RT}} \Leftrightarrow \underline{m = 3{,}4\,\mathrm{g}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P = 2{,}1 \times 10^5\,\mathrm{Pa} \\ V = 10 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \\ M = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg{\cdot}mol^{-1}} \\ R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} \\ T = 300\,\mathrm{K} \end{cases}$$

$$n^* = \frac{N}{V} \quad \text{avec} \quad N = n\mathcal{N}_A \quad \text{et} \quad n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow \boxed{n^* = \frac{m\mathcal{N}_A}{MV}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m = 3{,}4\,\mathrm{g} \\ \mathcal{N}_A = 6{,}022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} \\ M = 4{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}} \\ V = 10 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \end{cases}$$

A.N. : $\underline{n^* = 5{,}1 \times 10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}}$

◇

2 Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes.

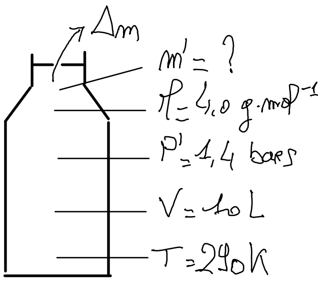
Réponse

Température cinétique $\Rightarrow \dfrac{1}{2}m{v_{\text{eff}}}^2 = \dfrac{3}{2}k_BT$ avec $m = \dfrac{M}{\mathcal{N}_A}$ et $R = \mathcal{N}_Ak_B$

$$\Leftrightarrow \boxed{v_{\text{eff}} = \frac{3RT}{M}} \Rightarrow \underline{v_{\text{eff}} = 1{,}4 \times 10^3\ \text{m·s}^{-1}}$$

3 À la suite de l'ouverture de la bouteille, la pression passe à $P' = 1{,}4$ bar et la température à $T' = 290$ K. Calculer la masse Δm de gaz qui s'est échappé de la bouteille.

Réponse



$$\boxed{m' = \frac{P'VM}{RT'}} \Rightarrow \underline{m = 2{,}0\ \text{g}}$$

$$\Delta m = m - m' \Leftrightarrow \underline{\Delta m = 1{,}0\ \text{g}}$$

4 On a vite refermé la bouteille. À quelle température T'' faudrait-il porter le gaz pour atteindre à nouveau la pression P ? L'exprimer en fonction de P, P' et T'.

Réponse

On garde m' et V, on revient à $P'' = P$ et on cherche T'' :

$$\boxed{T'' = \frac{PVM}{m'R} = \frac{P}{P'}T'} \Rightarrow \underline{T'' = 435\ \text{K} = 4{,}4 \times 10^2\ \text{K}}$$

III Gaz parfait dans une enceinte

1 Comment évolue la vitesse quadratique d'agitation dans un gaz si on multiplie sa température absolue par 2 ?

Réponse

$$v_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \Rightarrow v'_{\text{eff}} = \sqrt{2}v_{\text{eff}} \quad \text{pour} \quad T' = 2T$$

2 Comparer la vitesse quadratique moyenne d'agitation thermique des atomes dans un gaz d'hélium $M(\text{He}) = 4\ \text{g·mol}^{-1}$ et un échantillon de gaz de dioxygène $M(\text{O}_2) = 32\ \text{g·mol}^{-1}$ à la même température.

Réponse

$$v_{\text{eff,He}} = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{He})}} \quad \text{et} \quad v_{\text{eff,O}_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{O}_2)}}$$

$$\Rightarrow \frac{v_{\text{eff,He}}}{v_{\text{eff,O}_2}} = \sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{He})}} \Leftrightarrow \boxed{\frac{v_{\text{eff,He}}}{v_{\text{eff,O}_2}} = 2\sqrt{2} \approx 2{,}28}$$

3 Retrouver l'expression de l'énergie interne d'une mole de gaz parfait d'hélium.

Réponse

Il n'a que 3 degrés de liberté, ceux de translation selon x, y et z, soit

$$\langle e_{c,i} \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2}k_BT \quad \Rightarrow \quad U = e_c = \sum_{i=1}^{N} \langle e_{c,i} \rangle \Rightarrow U = \frac{3}{2} \cdot Nk_B \cdot T = \frac{3}{2}nRT$$

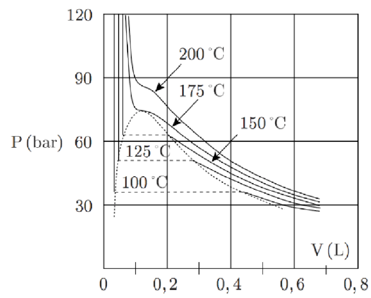
4 En déduire l'expression de sa capacité thermique à volume constant.

Réponse

Immédiatement, $$\boxed{C_V^{\text{mono}} = \frac{\text{d}U}{\text{d}T} = \frac{3}{2}nR}$$

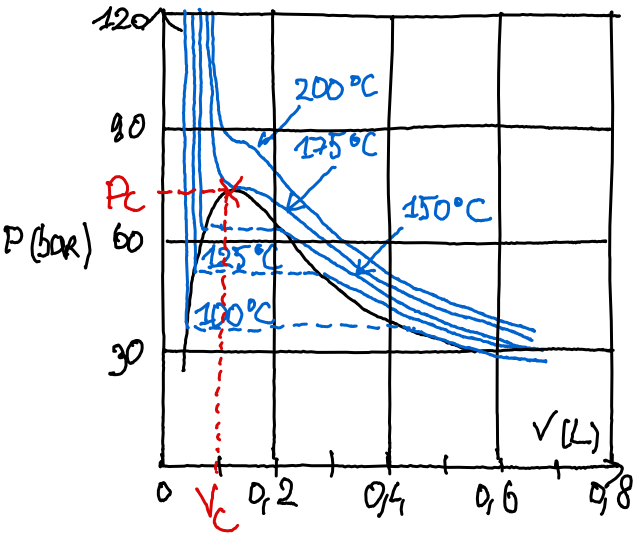
IV Isothermes d'ANDREWS

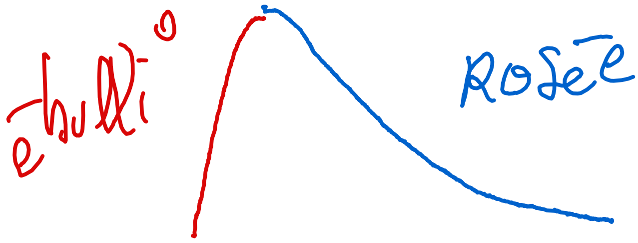
La figure ci-contre représente un ensemble de courbes expérimentales appelées isothermes d'ANDREWS, représentant la pression P d'une mole de fluide en fonction du volume, pour différentes températures.



1 Déterminer les coordonnées (P_C, V_C) du point critique et préciser quelle courbe et la courbe de rosée et laquelle est la courbe d'ébullition.

Réponse



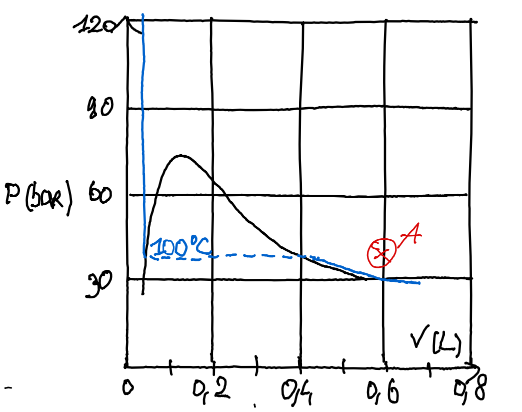


On lit $V_C = 0{,}1\,\mathrm{L}$ et $P_C = 70\,\mathrm{bar}$.

3 Préciser l'état physique et calculer, s'ils sont définis, les titres massiques x_g et x_ℓ de la vapeur et du liquide pour :

a – $V_m = 0{,}6\,\mathrm{L{\cdot}mol^{-1}}$ et $T = 110\,°\mathrm{C}$;

Réponse



Ici, on est dans l'état gazeux car $T_A < T_{\text{critique}}$, soit $\boxed{x_g = 1}$ et $\boxed{x_\ell = 0}$.

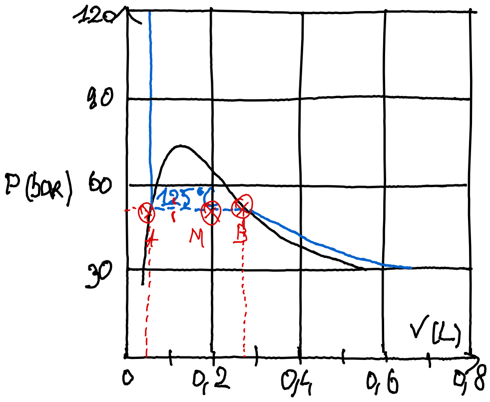
b – $P = 110\,\mathrm{bars}$ et $T = 200\,°\mathrm{C}$;

Réponse

Dans ce cas, $T_B > T_{\text{critique}}$: x_g et x_ℓ ne sont pas définis : on est dans l'état du fluide supercritique.

c – $V_m = 0{,}2\,\mathrm{L{\cdot}mol^{-1}}$ et $T = 125\,°\mathrm{C}$.

Réponse



On est dans la zone diphasée. D'après le théorème des moments,

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{V_m - V_{m,\ell}}{V_{m,g} - V_{m,\ell}}$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} V_g = 0{,}28\,\mathrm{L} \\ V_\ell = 0{,}05\,\mathrm{L} \\ V = 0{,}2\,\mathrm{L} \end{cases}$$

A.N. : $\underline{x_g = 0{,}65}$ et $\underline{x_\ell = 0{,}35}$

◇

4 Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante à la pression de 40 bars ?

Réponse

Pour lire le volume (molaire) de la vapeur saturante à 40 bars, on se reporte sur la courbe de rosée, et on lit $\underline{V_m \approx 0{,}4\,\mathrm{L{\cdot}mol^{-1}}}$.

◇

★☆☆ V Stockage d'eau chaude

Une masse $m = 100\,\mathrm{kg}$ d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume $V_0 = 200\,\mathrm{L}$, que l'on modélise comme étant indéformable. Pour simplifier, on ne tient pas compte de l'air contenu dans la cuve en plus de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau normalement maintenue à $T_0 = 60\,°\mathrm{C}$ passe à $T = 500\,°\mathrm{C}$.

La vapeur d'eau est modélisée par un gaz parfait. On tient compte de la légère compressibilité et dilatabilité de l'eau liquide par une équation d'état de la forme :

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = 3{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{K^{-1}} \\ \chi_T = 5{,}0 \times 10^{-10}\,\mathrm{Pa^{-1}} \end{cases}$$

On donne le diagramme de Clapeyron (P,v) de l'eau Figure T2.1. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60 à 600 °C. Attention, les échelles sont logarithmiques.

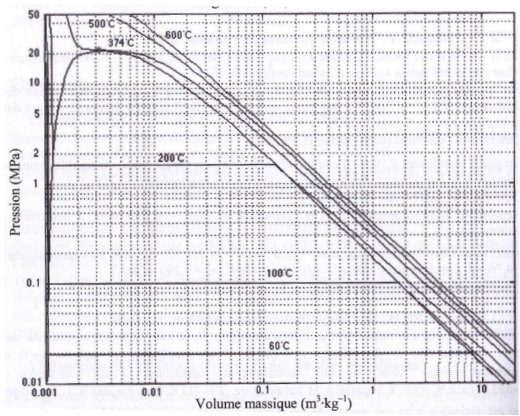
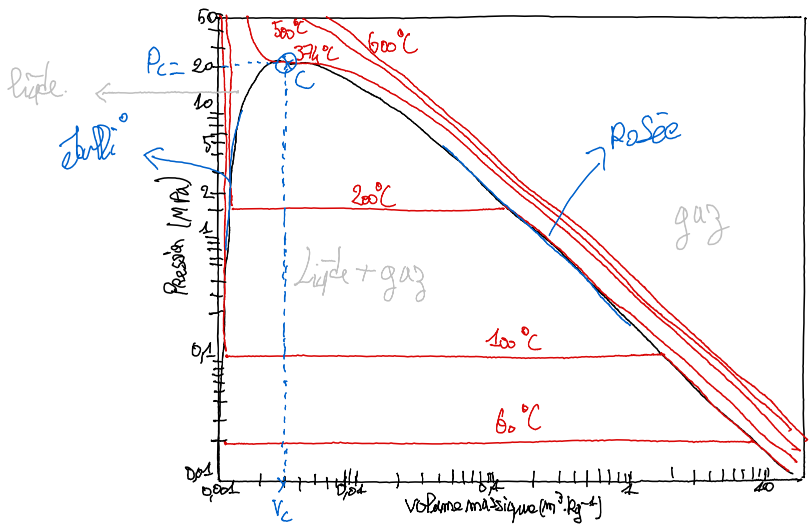


Figure T2.1

1 Identifiez, sur le diagramme de Clapeyron, la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, le point critique et les différentes phases dans lesquelles se trouve l'eau.

Réponse



◇

2 Montrez que pour un équilibre liquide-vapeur, on a $x_g = \frac{m_g}{m_g+m_\ell} = \frac{v-v_l}{v_g-v_\ell}$ où m_g représente la masse d'eau sous la forme vapeur, m_ℓ, la masse d'eau sous forme de liquide, v, le volume massique du mélange, v_g et v_ℓ, les volumes massiques des phases vapeur et liquide.

Réponse

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

$$\begin{aligned} v &= \frac{V_g}{m} + \frac{V_\ell}{m} && v = V/m \Leftrightarrow V = mv \\ \Leftrightarrow v &= \frac{m_g v_g}{m} + \frac{m_\ell v_\ell}{m} && x_g = m_g/m \\ \Leftrightarrow v &= x_g v_g + x_\ell v_\ell && x_g = 1 - x_\ell \\ \Leftrightarrow v &= (1-x_\ell)v_g + x_\ell v_\ell \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

■

◇

3 En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.

Réponse

On a $v_0 = \frac{V_0}{m}$, avec $V_0 = 200\,\mathrm{L}$ et $m = 100\,\mathrm{kg}$, soit

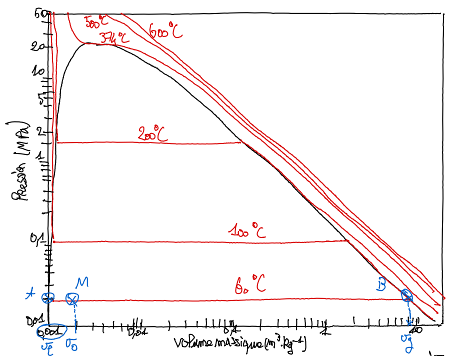
$$v_0 = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}}$$

On est à $T = 60\,°\mathrm{C}$, soit avec le graphique un **mélange liquide-gaz**. Le théorème des moments donne alors

$$x_g = \frac{AM}{AB} = \frac{v_0 - v_\ell}{v_g - v_\ell} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v_\ell = 1 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}} \\ v_0 = 2{,}33 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}} \\ v_g = 8\,\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}} \end{cases}$$

A.N. : $\underline{x_g = 1{,}25 \times 10^{-4}}$

D'où $\begin{cases} m_g = m x_g = 13\,\mathrm{g} \\ m_\ell = m(1 - x_g) \approx 100\,\mathrm{kg} \end{cases}$



◇

4 Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P correspondante. Commenter.

Réponse

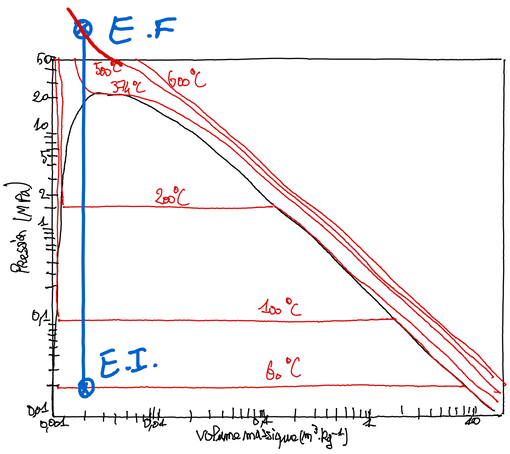
Volume V fixé et masse m fixée, donc v fixé : on se déplace verticalement depuis v_0 pour atteindre l'isotherme $500\,°\mathrm{C}$. On est alors dans l'**état supercritique**. Avec $V = V_0$,

$$\underbrace{\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}_{=0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P = P_0 + \frac{\alpha(T - T_0)}{\chi_T}}$$

$$\Rightarrow \underline{P = 2{,}1 \times 10^3\,\mathrm{bar}}$$

Il a donc **risque d'explosion** !



◇

5 La soupape de sécurité permet au fur et à mesure du chauffage de laisser de la vapeur d'eau s'échapper : la cuve est finalement presque vide et ne contient plus que $m_0 = 400\,\mathrm{g}$ d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

Réponse

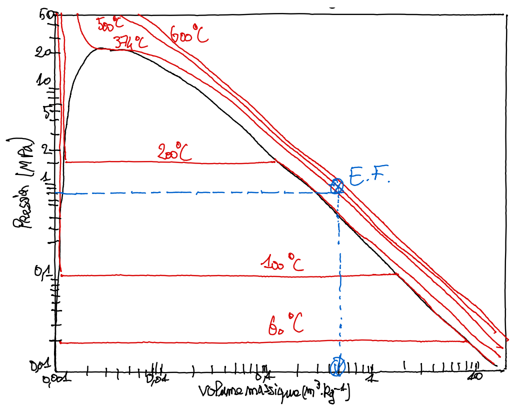
Toujours à V_0, mais $m_0 = 400\,\mathrm{g}$ donc

$$v_0 = 0{,}500\,\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}}$$

On est donc sur l'isotherme à 500 °C pour l'abscisse v_0 ; on lit

$$\underline{P = 0{,}7\,\mathrm{MPa} = 7\,\mathrm{bar}}$$

et le système est totalement gazeux. **Il n'y a plus de risque d'explosion**.



◇

VI Recherche d'équilibre diphasé

Dans une enceinte totalement isolée de l'extérieur, initialement vide et de volume $V = 1{,}0\,\mathrm{L}$, on introduit une goutte d'eau de $m = 1{,}0\,\mathrm{g}$ de température $T = 300\,\mathrm{K}$. Tous les gaz seront considérés parfaits.

À la température T, la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{\mathrm{sat}}(300\,\mathrm{K}) = 4240\,\mathrm{Pa}$. On donne également $M(\mathrm{H_2O}) = 18\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$ et $R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$.

1. Supposons tout d'abord que la goutte ait été totalement vaporisée : donner la valeur de la pression obtenue dans l'enceinte et conclure.

Réponse

Si la goutte s'est totalement vaporisée, toutes les molécules d'eau sont devenues vapeur. On a donc

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg} \\ R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} \\ T = 300\,\mathrm{K} \\ M = 18 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg{\cdot}mol^{-1}} \\ V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{P = 1{,}4 \times 10^5\,\mathrm{Pa}}$$

On aurait **dépassé la pression de vapeur saturante**, ce qui est incompatible avec un état purement vapeur.

◇

2. Supposons à présent que la goutte n'ait que partiellement été vaporisée. Que vaut la pression dans l'enceinte ? En déduire le titre massique en vapeur.

Réponse

Si on suppose l'équilibre, la température étant fixée la pression l'est également, et vaut précisément la pression de vapeur saturante, soit $P = P_{\mathrm{sat}}$. On en déduit la masse de vapeur dans l'enceinte :

$$\boxed{m_{\mathrm{vap}} = \frac{PMV}{RT}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P = 4{,}240 \times 10^3\,\mathrm{Pa} \\ M = 18 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg{\cdot}mol^{-1}} \\ V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3} \\ R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} \\ T = 300\,\mathrm{K} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{m_{\mathrm{vap}} = 32 \times 10^{-5}\,\mathrm{kg} = 32\,\mathrm{mg}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{x_{\mathrm{vap}} = \frac{m_{\mathrm{vap}}}{m}}$$

$$\Rightarrow \text{A.N. : } \underline{x_{\mathrm{vap}} = 0{,}032 = 3{,}2\%}$$

◇

On reprend l'expérience dans de nouvelles conditions. On insère $m = 1{,}0\,\mathrm{g}$ d'eau à la température $T_0 = 100\,°\mathrm{C}$ dans un récipient de volume variable, contrôlé par un piston, de volume initial $V_0 = 3{,}0\,\mathrm{L}$. À T_0, $P_{\mathrm{sat}}(T_0) = 1{,}0\,\mathrm{bar}$. On comprime le système sans changement de température jusqu'au volume final $V_1 = 1{,}0\,\mathrm{L}$. On donne :

$$R = 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} \quad \text{et} \quad M_{\mathrm{eau}} = 18\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

3 Préciser la composition du système dans l'état initial.

Réponse

Hypothèse : On suppose que l'eau est initialement sous forme de vapeur sèche. Cette hypothèse est vraie si la pression du système $P_0 < P_{\text{sat}}$. On calcule P_0 dans l'hypothèse d'un gaz parfait :

$$P_0 = \frac{nRT_0}{V_0} \Leftrightarrow \boxed{P_0 = \frac{mRT_0}{M_{\text{eau}}V_0}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{kg} \\ R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ T_0 = 373\,\text{K} \\ M_{\text{eau}} = 18 \times 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \\ V_0 = 3{,}0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } P_0 = \frac{1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{kg} \times 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 373\,\text{K}}{18 \times 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 3{,}0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3} \approx \frac{3100\,\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{54 \times 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3}$$

$$\Leftrightarrow \underline{P_0 \approx 57 \times 10^3\,\text{Pa} = 0{,}57\,\text{bar}} < P_{\text{sat}}(T_0)$$

L'hypothèse d'un système sous forme de vapeur sèche est juste.

◇

4 Préciser la composition du système dans l'état final.

Réponse

Hypothèse : le système est sous forme de vapeur sèche. Alors,

$$P_1 = \frac{mRT_0}{M_{\text{eau}}V_1} = P_0 \cdot \frac{V_0}{V_1} = 3P_0 \quad \Rightarrow \quad \underline{P_1 = 1{,}7\,\text{bar}}$$

On obtient $P_1 > P_{\text{sat}}(T_0)$ donc l'<u>hypothèse est fausse</u>.

Nouvelle hypothèse : on suppose le système à l'équilibre liquide-vapeur, soit alors $P_1 = P_{\text{sat}}(T_0)$. L'hypothèse est vraie si $0 < x_g < 1$. D'après le théorème des moments, le titre massique en phase vapeur vaudrait :

$$\boxed{x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} v = \frac{V_1}{m} & = 1{,}0\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \\ v_g = \frac{RT_0}{M_{\text{eau}}P_{\text{sat}}(T_0)} & = 1{,}7\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \\ v_\ell & \approx 1 \times 10^{-3}\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \ll v, v_g \end{cases}$$

En effet, le **volume massique du gaz correspond au volume massique de la vapeur saturante**.

Ainsi, $\boxed{x_g \approx \frac{v}{v_g}} \Leftrightarrow \underline{x_g \approx 0{,}58}$ donc $\boxed{m_g = x_g m} \Rightarrow \underline{m_g \approx 0{,}58\,\text{g}}$ et $\boxed{m_\ell = (1 - x_g)m} \Rightarrow \underline{m_\ell \approx 0{,}42\,\text{g}}$

◇

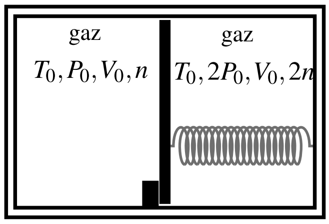
Thermodynamique – chapitre 2

Correction du TD d'entraînement

I Recherche d'un état final

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées [a] est séparée en deux compartiments par une cloison étanche de surface S, mobile, diathermane [b] et reliée à un ressort de constante de raideur k. Les deux compartiments contiennent chacun un gaz parfait. Dans l'état initial, le gaz du compartiment 1 est dans l'état (T_0, V_0, P_0, n), le gaz du compartiment 2 dans l'état (T_0, V_0, $2P_0$, $2n$), une cale bloque la cloison mobile et la longueur du ressort est égale à sa longueur à vide. On enlève la cale et on laisse le système atteindre un état d'équilibre.

a. Qui ne laisse pas passer la chaleur.
b. Qui laisse passer la chaleur.



1 Décrire qualitativement l'évolution du système.

Réponse

Initialement, $P_{\text{droite}} > P_{\text{gauche}}$, donc la paroi est poussée vers la gauche. Elle suivra ensuite des oscillations amorties.

2 Écrire cinq relations faisant intervenir certaines des six variables d'état : V_1 et V_2 les volumes finaux de chaque compartiment, P_1 et P_2 leurs pressions, et T_1 et T_2 leurs températures.

Réponse

On a :

1) Conservation du volume total : $2V_0 = V_1 + V_2$
2) GP compartiment 1 : $P_0V_0 = nRT_0$ puis $P_1V_1 = nRT_1$ donc $\dfrac{P_0V_0}{T_0} = \dfrac{P_1V_1}{T_1}$
3) GP compartiment 2 : $2P_0V_0 = 2nRT_0$ puis $P_2V_2 = 2nRT_2$ donc $\dfrac{2P_0V_0}{T_0} = \dfrac{P_2V_2}{T_2}$
4) Équilibre thermique à la fin : $T_1 = T_2$
5) Équilibre mécanique sur la paroi. Avec $\vec{F} = +k(x_2 - x_0)\overrightarrow{u_x}$ la force de rappel du ressort, $x_2 = V_2/S$ et $x_0 = V_0/S$. Avec les forces de pressions, on obtient

$$P_1S - P_2S + k\frac{V_2 - V_0}{S} = 0$$
$$\Leftrightarrow P_2 = P_1 + k\frac{V_2 - V_0}{S^2}$$

Parois diathermanes, calorifugées

- Parois **diathermanes** signifie qui **laisse passer la chaleur** ;
- Paroi externes calorifugées $\Rightarrow$ pas de transfert thermique **à l'extérieur** : a priori, $T_1 = T_2 \boxed{\neq} T_0$! On trouverait, avec le premier principe, que

$$T_1 = T_0 - \frac{k}{2C_V}\left(\frac{V_2 - V_0}{S}\right)^2 \quad \text{soit} \quad \boxed{T_1 < T_0}$$

II Gaz parfait dans une enceinte

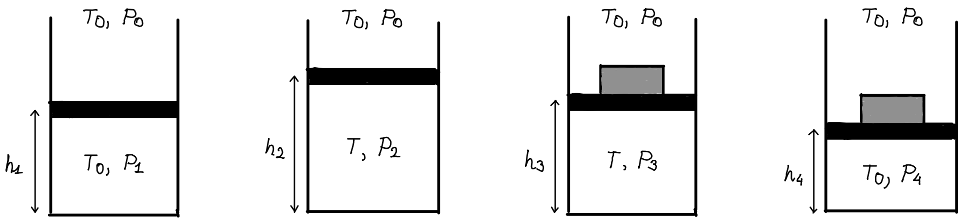
Une quantité de matière n de gaz parfait est enfermée dans une enceinte de surface de section S. Cette enceinte est fermée par un piston de masse m, à même de coulisser sans frottement, et permet les transferts thermiques, si bien que lorsqu'on attend suffisamment longtemps le gaz contenu dans l'enceinte est en équilibre thermique avec l'extérieur. Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes T_0 et P_0 . On fait subir au gaz la série de transformations suivante :

(1) Dans l'état (1), le système est au repos et a atteint l'équilibre thermique et mécanique ;

(2) État (2) : le gaz est chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne la température $T > T_0$, on est à l'équilibre dynamique ;

(3) État (3) : on place brusquement une masse supplémentaire M sur le piston, l'équilibre thermique n'est pas atteint ;

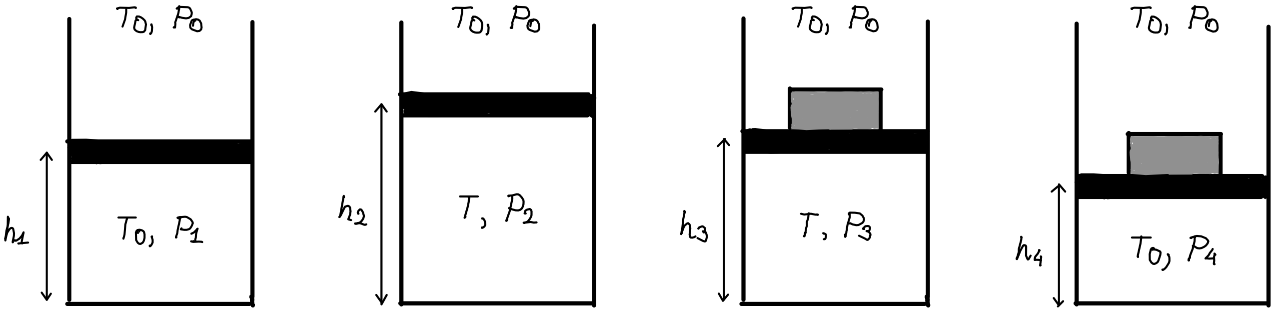
(4) État (4) : l'équilibre thermique est atteint.



1 Exprimer les hauteurs h_1 à h_4 du piston dans chaque état, en fonction des grandeurs d'état d'abord, puis en fonction de h_1 ensuite.

Réponse

On trace les 4 situations :



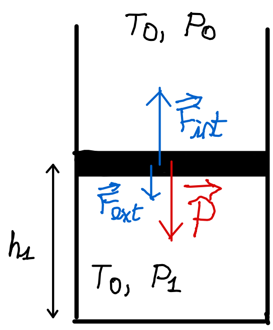
(1)	(2)	(3)	(4)
Équilibre thermodynamique	Équilibre dynamique	Équilibre dynamique	Équilibre thermodynamique
$P_1 > P_0$	$T > T_0$; $V_2 > V_1$; $P_2 > P_0$	T ; $V_3 < V_2$; $P_3 > P_2$	$T = T_0$; $V_4 < V_1$; $P_4 > P_1$

(1) ◇ **Système** : {piston}, référentiel laboratoire supposé galiléen.

◇ **Repère** : cartésien, z vertical ascendant ; **repérage** $\overrightarrow{\mathrm{OM}} = z\overrightarrow{u_z}$.

◇ **BdF** :

$$\begin{cases} \overrightarrow{P} = -mg\overrightarrow{u_z} \\ \overrightarrow{F}_{\text{ext}} = -P_0 S\overrightarrow{u_z} \\ \overrightarrow{F}_{\text{int}} = P_1 S\overrightarrow{u_z} \end{cases}$$



◇ **Condition d'équilibre** :

$$\sum_i \overrightarrow{F}_i = \overrightarrow{0} \Leftrightarrow (P_1 - P_0)S = mg \Leftrightarrow P_1 S = P_0 S + mg \qquad (1)$$

Gaz parfait : $P_1 V_1 = nRT_0$ et $V_1 = h_1 S$ donc $P_1 h_1 S = nRT_0$

$$\Rightarrow h_1 P_1 S = nRT_0 \qquad (1')$$

$$\Leftrightarrow \boxed{h_1 = \frac{nRT_0}{P_0 S + mg}}$$

(2) Même système, mêmes forces avec $\overrightarrow{F}_{\text{int}} = P_2 S\overrightarrow{u_z}$ et $P_2 h_2 S = nRT$, d'où

$$P_2 S = P_0 S + mg = P_1 S \qquad (2)$$

et

$$h_2 P_1 S = nRT \qquad (2')$$

d'où $\boxed{h_2 = \dfrac{nRT}{P_0 S + mg}}$ et $\boxed{h_2 = h_1 \dfrac{T}{T_0}}$ avec (1') et (2')

(3) Température inchangée, mais forces extérieures modifiées : on passe de m à $m + M$, la pression intérieure doit compenser ces forces :

$$P_3 S = P_0 S + (m + M)g \qquad (3)$$

et
$$h_3P_3S = nRT \overset{(2')}{=} h_2P_1S \tag{3'}$$
d'où
$$\boxed{h_3 = \frac{nRT}{P_0S + (m+M)g}}$$
avec (3') et (2')
$$\boxed{h_3 = h_2\frac{P_1}{P_3} = h_1\frac{T}{T_0}\frac{P_1}{P_3}} \tag{3''}$$

Transformations rapides

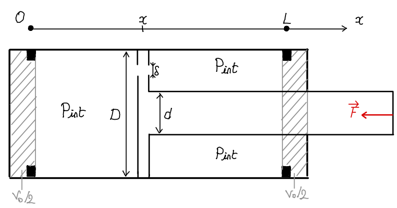
Les équilibres thermiques sont plus lents à atteindre que les équilibres mécaniques : une variation mécanique brusque implique un potentiel équilibre mécanique **avant** l'équilibre thermique.

4 De même :
$$P_4S = P_0S + (m+M)g = P_3S \tag{4}$$
et
$$h_4P_4S = nRT_0 \overset{(1')}{=} h_1P_1S \tag{4'}$$
d'où
$$\boxed{h_4 = \frac{nRT_0}{P_0S + (m+M)g}}$$
avec (4'), (1') et (3'')
$$\boxed{h_4 = h_1\frac{P_1}{P_3} = \frac{h_1h_3}{h_2}}$$

III Ressort à gaz

Les sièges de bureaux sont souvent montées sur un vérin cylindrique permettant d'en ajuster la hauteur. On décrit ce vérin cylindrique à air comprimé, supposé parfait, par le schéma ci-contre.

Le piston a une épaisseur nulle, et on pourra négliger la section de l'orifice de communication de diamètre δ devant les autres sections. On note V_0 l'ensemble des deux volumes morts que le piston ne peut atteindre, situés en $x < 0$ et $x > L$. On prendra également $D = 2d$. On supposera que l'équilibre thermique du gaz avec l'air extérieur de température T_0 est réalisé pour toute position du piston, et on note P_0 la pression extérieure.

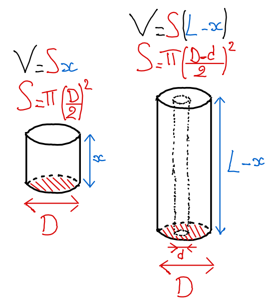


1 Exprimer le volume $V(x)$ disponible pour le gaz dans le vérin en fonction de L, x et d.

Réponse

On somme le volume de gauche, celui du cylindre de hauteur x et celui du cylindre de longueur $L - x$ qui est occupé par le piston, sans oublier les volumes morts et sachant que $D = 2d$:

$$V(x) = V_0 + x\pi d^2 + (L-x)\left(\pi d^2 - \pi\frac{d^2}{4}\right)$$
$$\Leftrightarrow \boxed{V(x) = V_0 + \frac{\pi d^2}{4}(x + 3L)}$$



2 Donnez l'expression de $p_{\text{int}}(x)$ en fonction de $V(x)$.

Réponse

On a un gaz parfait :
$$\boxed{P_{\text{int}}(x) = \frac{nRT_0}{V(x)}}$$

3 On suppose le système à l'équilibre mécanique avec le piston à la position x. Une personne s'assoie sur le siège, exerçant une force $\vec{F}$. Exprimer la force $\vec{F'}$ qu'exerce la tige sur le système extérieur.

Réponse

◇ **Système** = {piston + tige}

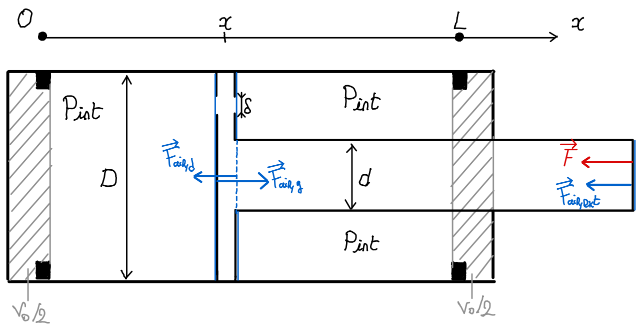
◇ **BdF** :
$$\begin{cases} \vec{F}_{\text{air,g}} = P_{\text{int}}(x)(\pi d^2)\vec{u_x} \\ \vec{F}_{\text{air,d}} = -P_{\text{int}}(x)(\pi \frac{d^4}{4})\vec{u_x} \\ \vec{F}_{\text{air,ext}} = -P_0 \pi \frac{d^2}{4}\vec{u_x} \\ \vec{F} \end{cases}$$

◇ **Condition d'équilibre** : on cherche $\vec{F'} = -\vec{F}$, avec

$$\vec{F}_{\text{air,g}} + \vec{F}_{\text{air,d}} + \vec{F}_{\text{air,ext}} + \vec{F} = \vec{0}$$

$$\overset{\cdot\vec{u_x}}{\Rightarrow} F = \frac{\pi d^2}{4}\left((4-1)P_{\text{int}}(x) - P_0\right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{F = \frac{\pi d^2}{4}(3P_{\text{int}} - P_0)}$$



IV Évaporation d'un verre d'eau

Hygrométrie

Le degré hygrométrique H d'une atmosphère est défini comme le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau P_{H_2O} sur la pression de vapeur saturante P_{sat} à une température donnée : $H = \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{sat}}}$. On le donne généralement sous la forme d'un pourcentage.

On considère une pièce hermétiquement fermée, de volume $V = 40\,\text{m}^3$, dans laquelle on place un récipient contenant 200 mL d'eau liquide. L'air de la pièce est à la pression $P_0 = 1 \times 10^5$ Pa et à la température $T_0 = 293$ K. Son degré d'hygrométrie est $H_0 = 60\,\%$. On donne $P_{\text{sat}}(293) = 2{,}3$ kPa. On assimile l'eau à un gaz parfait de masse molaire $M = 18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1 Calculez la quantité de matière en eau initialement présente dans l'air de la pièce.

Réponse

Pour la phase vapeur, on peut appliquer l'équation du GP à l'aide de la pression partielle en vapeur d'eau :

$$P_{H_2O} = H_0 P_{\text{sat}} = \frac{n_v RT}{V} \Leftrightarrow \boxed{n_v = \frac{H_0 P_{\text{sat}} V}{RT}} \Rightarrow \underline{n_v \approx 22{,}6\,\text{mol}}$$

2 Montrez que toute l'eau contenu dans le récipient va s'évaporer.

Réponse

L'eau va s'évaporer **jusqu'à ce que l'équilibre liquide-vapeur soit atteint**, c'est-à-dire jusqu'à ce que la **pression partielle en vapeur d'eau soit égale à la pression de vapeur saturante**.

Ainsi, on effectue l'**hypothèse que toute l'eau liquide va s'évaporer** puis on calcule la nouvelle pression partielle. Si elle reste inférieure à la pression de vapeur saturante, l'hypothèse sera vérifiée.

Dans le verre, $\boxed{n_\ell = V_\ell \frac{\rho_e}{M}} \Rightarrow \underline{n_\ell \approx 11{,}1\,\text{mol}}$

Au total, $\boxed{n_{\text{eau}} = n_\ell + n_v} \approx 33{,}7\,\text{mol}$

Ainsi, $\boxed{H_f = \frac{P_f}{P_{\text{sat}}} = \frac{n_{\text{eau}} RT}{P_{\text{sat}} V}}$ soit $\underline{H_f \approx 0{,}89 < 1}$

Ainsi, le degré d'hygrométrie reste inférieur à 100 % et toute l'eau va pouvoir s'évaporer.

3 Quel volume d'eau liquide faut-il évaporer pour saturer la pièce en eau (degré hygrométrique de 100 %) ? Que se passe-t-il si le récipient contient un volume d'eau supérieur à cette valeur ?

Réponse

Il suffit de résoudre l'équation précédente en fonction de n_ℓ pour $H_f = 1$:

$$(n_v + n_\ell)\frac{RT}{P_{\text{sat}} V} = H_f \Leftrightarrow n_\ell = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT}(H_f - H_0) \approx 15{,}2\,\text{mol}$$

Ainsi, $$V_l = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT}(H_f - H_0)\frac{M}{\rho_e} \approx 0{,}27\,\text{L}$$

S'il y a plus de 270 mL d'eau liquide, alors il restera de l'eau liquide dans le récipient.

V Vapeur sèche ou vapeur saturante ?

Un cylindre indéformable fermé par un piston **contient de l'air sec** sous la pression $P_1 = 1\,\text{bar}$, avec un volume initial $V_1 = 1{,}5\,\text{L}$ et une température maintenue à $\theta_1 = 50\,°\text{C}$. On y **introduit une masse** m **d'eau** à la même température à volume constant. La pression devient alors $P_2 = 1{,}10\,\text{bar}$. On donne $M_{\text{eau}} = 18\,\text{g}{\cdot}\text{mol}^{-1}$, et on considère que la vapeur d'eau sèche se comporte comme un gaz parfait.

T °C	30	50	60	100
P_{sat} bar	0,04	0,12	0,20	1,00

1 Montrer que l'eau introduite se retrouve à l'état de vapeur sèche et calculer la masse m introduite.

Réponse

Hypothèse : on suppose que l'eau est **uniquement sous forme vapeur**, donc la pression partielle P_{eau} en eau doit vérifier $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(\theta_1) = 0{,}12\,\text{bar}$. On note P_{air} la pression partielle de l'air. En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits sur l'air :

$$P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} R\theta_1}{V_1} = P_1$$

Or, $$P_{\text{tot}} = P_2 = P_{\text{air}} + P_{\text{eau}} \quad \text{donc} \quad \boxed{P_{\text{eau}} = a0{,}10\,\text{bar} < P_{\text{sat}}(\theta_1)}$$

L'eau est bien sous forme de vapeur sèche.

On applique alors l'équation d'état des gaz parfaits à l'eau pour déterminer la masse introduite m :

$$P_{\text{eau}} V_1 = n_{\text{eau}} R\theta_1 = \frac{mR\theta_1}{M_{\text{eau}}} \Leftrightarrow \boxed{m = \frac{P_{\text{eau}} V_1 M(eau)}{R\theta_1}} \Rightarrow \underline{m = 0{,}1\,\text{g}}$$

◇

2 La température étant maintenue constante, um opérataire déplace le piston de façon réversible pour amener le volume à $V_3 = 1\,\text{L}$. Montrer que la vapeur d'eau devient saturante à partir d'un volume V'. Déterminer ce volume et la pression totale finale P_3.

Réponse

Soit V' le volume maximal tel que l'eau est sous forme de vapeur saturante (donc la pression partielle en eau $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}}(\theta_1)$). Si $V_3 < V'$, alors l'eau est en équilibre liquide-vapeur, sinon l'eau est sous forme de vapeur saturante.

Analyse de l'état final

L'eau ne peut pas être uniquement sous forme liquide en présence d'un gaz inerte, car cela impliquerait une pression partielle en eau nulle, donc inférieure à la pression de vapeur saturante !

Calculons V' en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits à l'eau :

$$\boxed{V' = \frac{mR\theta_1}{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}(\theta_1)}} \Rightarrow \underline{V' = 1{,}24\,\text{L}}$$

On a bien $V_3 < V'$, donc l'**eau est en équilibre liquide-vapeur**.

La pression partielle en eau est alors égale à la pression de vapeur saturante : $P_{\text{eau}} = P_{\text{sat}} = 0{,}12\,\text{bar}$. En négligeant le volume de liquide devant le volume de la phase gazeuse, on en déduit la pression partielle de l'air :

$$\boxed{P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} R\theta_1}{V_3} = \frac{P_1 V_1}{V_3}} \Rightarrow \underline{P_{\text{air}} = 1{,}5\,\text{bar}}$$

Donc la pression totale vaut $\boxed{P_3 = P_{\text{eau}} + P_{\text{air}} = 1{,}62\,\text{bar}}$.

◇

3 Le piston étant maintenant maintenu dans sa position finale, un thermostat permet d'élever progressivement la température à $T_4 = 100\,°\text{C}$. En déduire l'état et la nouvelle pression totale finale P_4.

Réponse

Comme à la question précédente, l'eau ne peut pas être uniquement sous forme liquide, car cela impliquerait une pression partielle en eau nulle dans la phase vapeur.

Hypothèse : on suppose l'eau sous forme de vapeur sèche assimilable à un gaz parfait. On détermine la pression partielle de l'eau :

$$\boxed{P_{\text{eau}} = \frac{mRT_4}{M_{\text{eau}}V_3}} \Rightarrow \underline{P_{\text{eau}} = 0{,}17\,\text{bar} < P_{\text{sat}}(T_4)}$$

Donc **l'eau est bien sous forme de vapeur sèche**. On en déduit la pression partielle de l'air :

$$\boxed{P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}}RT_4}{V_3} = \frac{P_1V_1T_4}{V_3\theta_1}} \Rightarrow \underline{P_{\text{air}} = 1{,}73\,\text{bar}}$$

On en déduit la pression totale $\boxed{P_4 = P_{\text{air}} + P_{\text{eau}} = 1{,}90\,\text{bar}}$.