

TD21 : Description des systèmes thermodynamiques

★ Exercice 1 : Atmosphère et vitesse de libération

Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de H_2 , N_2 et O_2 à la surface de la Terre ($T = 300\text{K}$) et de la Lune ($T = 500\text{K}$). Comparer à la vitesse de libération sur ces deux astres et discuter de la présence éventuelle d'une atmosphère sur la Lune.

Données: $M_L = 7,3 \cdot 10^{22}\text{ kg}$, $R_L = 1737\text{ km}$, $G = 6,67 \cdot 10^{-11}\text{ SI}$

★ Exercice 2 : Dissociation du brome

1. Quel est le volume occupé par 1,0 g de dibrome (Br_2) à 600°C sous la pression normale (1,0 bar) en supposant que c'est un gaz parfait ? A cette température, on peut négliger la dissociation des molécules.

Donnée: $M(Br) = 80\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

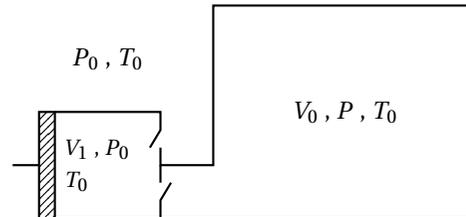
2. Que deviendrait ce volume à 1600°C , toujours sous pression normale, en supposant qu'on puisse encore négliger la dissociation ?

3. L'expérience montre que ce volume est en fait 1,195L. Montrer que cela peut s'expliquer en considérant qu'une certaine proportion des molécules Br_2 s'est dissociée en atomes Br. Calculer le coefficient de dissociation (proportion des molécules dissociées).

Indication: Écrivez le tableau d'avancement de la réaction de dissociation et faites un bilan de matière à l'équilibre.

★ Exercice 3 : Pompe à air

Une pompe à air est destinée à remplir une enceinte de volume fixe V_0 , initialement à la pression atmosphérique $P_0 = 1\text{ bar}$ et à la température $T_0 = 298\text{K}$. Un réservoir de volume maximal V_1 communique avec l'atmosphère. A chaque aller-retour du piston, la totalité de l'air contenu dans le réservoir entre dans l'enceinte.



On note P la pression dans l'enceinte après N aller-retours du piston. On suppose qu'à tout instant, l'ensemble du système est en équilibre thermique avec l'atmosphère, à la température T_0 et on assimile l'air à un gaz parfait.

Exprimer P en fonction de N , P_0 , V_0 et V_1 .

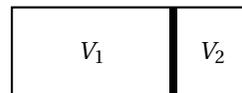
A.N.: $V_1 = 0,2\text{L}$; $V_0 = 10\text{L}$; $N = 20$.

★ Exercice 4 : État d'équilibre final

Un cylindre diatherme et indéformable est partagé entre deux compartiments séparés par un piston de masse m .

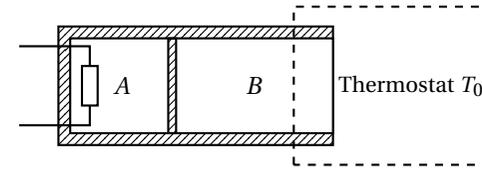
Le piston est bloqué de telle sorte que $V_1 = 2,0\text{L}$ et $V_2 = 1,0\text{L}$. La température extérieure est $T_0 = 300\text{K}$. Les compartiments contiennent $n_1 = 0,050\text{ mol}$ et $n_2 = 0,10\text{ mol}$ de gaz parfait.

Déterminer l'état final du système lorsque le piston est libéré.



★ Exercice 5 : Déplacement d'un piston par chauffage

Un cylindre fermé indéformable et horizontal est divisé en deux compartiments A et B , initialement de mêmes volumes V_0 , par un piston mobile calorifugé. Chacun des deux compartiments contient une mole de gaz parfait diatomique initialement à la température T_0 et à la pression P_0 .



Seule la paroi à l'extrémité de B en contact avec le thermostat n'est pas calorifugée. Le compartiment A est porté très lentement à la température T_1 à l'aide d'une résistance chauffante. Le compartiment B reste à la température T_0 grâce au contact thermique avec le thermostat.

- Exprimer les volumes finaux V_{Af} et V_{Bf} ainsi que la pression finale P_f en fonction de T_1 , T_0 et V_0 .
- Exprimer la variation d'énergie interne du gaz contenu dans le compartiment A , puis B , puis $(A + B)$. La résistance chauffante et le piston sont exclus du système.

★ Exercice 6 : Mesure de la capacité thermique du dioxygène

Une ampoule, de volume intérieur $V = 15\text{ cm}^3$, contient du dioxygène, supposé parfait, sous faible pression $p = 36\text{ torr}$, à la température $T = 1440\text{K}$. A cette température, les degrés de liberté de rotation de la molécule sont libres mais ceux de vibration sont gelés.

On mesure la capacité thermique molaire C_{vm} à volume constant en fournissant brusquement au gaz une énergie interne de $3,6\text{ mJ}$. La variation de température qui en résulte est $\Delta T = 28,5\text{K}$. Trouver C_{vm} ainsi que la capacité thermique massique correspondante. Comparer ces résultats à ceux prévus par la théorie. On rappelle la valeur de la masse molaire du dioxygène : $M = 32\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ainsi que la valeur du torr : $1\text{ torr} = 133\text{ Pa}$.

★ Exercice 7 : Étude d'un gaz réel de Clausius

- Donner l'équation d'état d'un gaz parfait. Quelles sont les deux hypothèses qui définissent, au niveau microscopique, un gaz parfait ?
- L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé, aux faibles pressions, par l'équation d'état molaire : $P(V_m - b) = RT$ où R est la constante des gaz parfait et b une constante positive caractéristique de ce gaz.

- Écrire cette équation d'état pour une quantité de matière n quelconque.
- Quelle est l'hypothèse du gaz parfait qui reste valable pour ce gaz et quelle est celle qui ne l'est plus ?
- Tracer l'allure de quelques courbes isothermes en coordonnées d'Amagat $PV = f(P)$. Si on obtient de telles isothermes expérimentalement, comment en déduire la valeur de b ?
- Déterminer la limite du produit PV quand P tend vers 0 et commenter le résultat obtenu.

TD21 : Description des systèmes thermodynamiques

★★ Exercice 8 : Énergie interne d'un gaz parfait et d'un gaz réel

Les valeurs expérimentales de l'énergie interne massique (u en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) de la vapeur d'eau sont données dans le tableau ci-dessous :

| T (K) \ P (bar) | 523 | 573 | 623 | 673 |
|---------------------|------|------|------|------|
| 10 | 2711 | 2793 | 2874 | 2956 |
| 20 | 2683 | 2773 | 2859 | 2944 |

1. Tracer les courbes donnant l'énergie interne molaire U_m en fonction de T pour $P = 10$ bar puis $P = 20$ bar. Comparer cette loi à celle suivie par un gaz parfait monoatomique.

2. La vapeur d'eau se comporte-t-elle comme un gaz parfait ? Justifier.

Donnée : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

★★ Exercice 9 : Effusion par un trou

Une enceinte de volume $V = 1 \text{ L}$ contient de l'hélium gazeux, assimilé à un gaz parfait monoatomique, maintenu à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Initialement, sa pression vaut $P_0 = 1 \text{ bar}$. À l'extérieur règne un vide absolu.

On suppose que les atomes d'hélium se déplacent tous avec la même vitesse en norme, égale à la vitesse quadratique moyenne u , et que les vecteurs vitesses sont distribués de manière équiprobable dans trois directions de l'espace formant un trièdre, et sur chaque axe de manière équiprobable dans les deux sens.

La paroi est percée d'un petit trou d'aire $s = 1 \mu\text{m}^2$, le trou étant suffisamment petit pour considérer que le gaz reste au repos. On suppose enfin que les atomes qui se dirigent vers le trou le font sous incidence normale.

1. On note $N(t)$ le nombre d'atomes contenus à l'instant t dans l'enceinte. Donner l'expression du nombre d'atomes qui quittent l'enceinte entre t et $t + dt$. En déduire que :

$$dN = N(t + dt) - N(t) = -\frac{Nus}{6V} dt$$

2. Montrer que $N(t)$ est solution d'une équation différentielle linéaire du premier ordre. Exprimer $N(t)$ et $P(t)$ à tout instant. Au bout de combien de temps la pression aura-t-elle diminué de moitié dans l'enceinte ?

3. Désormais, les atomes qui quittent l'enceinte (1) entrent dans une deuxième enceinte (2) de volume V identique. À $t = 0$, l'enceinte (1) est à la pression P_0 et l'enceinte (2) est vide. L'ensemble est maintenu à la température $T = 0^\circ\text{C}$. Donner l'expression des pressions $P_1(t)$ et $P_2(t)$ dans les deux enceintes.

Données : $M(\text{He}) = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

★★ Exercice 10 : Oscillations d'un piston

Un cylindre vertical de section S est fermé par un piston diatherme de masse m . Initialement, il contient n moles de gaz parfait en équilibre thermique avec l'atmosphère à la température T_0 . La pression atmosphérique est notée P_0 .

- Déterminer la hauteur h_0 du piston, mesurée par rapport à la base du cylindre, à l'équilibre.
- On écarte légèrement le piston de sa position d'équilibre. Déterminer la période des petites oscillations du piston en supposant que l'on peut négliger tout frottement et que l'évolution est suffisamment lente pour que le gaz interne reste à tout instant en équilibre thermique avec l'atmosphère.

Indication : développement limité au premier ordre : $\frac{1}{1+\varepsilon} = 1 - \varepsilon + o(\varepsilon)$.

Solutions :

Ex1 : Pas d'atmosphère possible sur la Lune.

Ex2 : 1. $V = 0,45 \text{ L}$ 2. $V = 0,97 \text{ L}$ 3. 23% de molécules dissociées.

Ex3 : $P = P_0 \left(1 + N \frac{V_1}{V_0}\right) = 1,4 \text{ bar}$

Ex4 : $T_{1f} = T_{2f} = 300 \text{ K}$; $P_{1f} = P_{2f} = 1,2 \text{ bar}$; $V_{1f} = 1,0 \text{ L}$, $V_{2f} = 2,0 \text{ L}$

Ex5 : 1. $V_{Af} = \frac{T_1}{T_0 + T_1} \times 2V_0$, $V_{Bf} = \frac{T_0}{T_0 + T_1} \times 2V_0$, $p_f = \frac{P_0}{2} \left(1 + \frac{T_1}{T_0}\right)$

Ex6 : $c_{vm} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $c_v = 658 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Ex7 : 1. voir cours 2.a) $P(V - nb) = nRT$
c) on mesure b avec la pente des isothermes d) $PV \rightarrow nRT$

Ex8 : 1. $U_m(T) = aT + b$ avec $a(10 \text{ bar}) = 29,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $a(20 \text{ bar}) = 31,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. Le gaz ne se comporte pas comme un GP.

Ex9 : 2. $N(t) = \frac{P_0 V \mathcal{N}_A}{RT} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ $P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ avec $\tau = \frac{6V}{us}$ $t_{1/2} = 35,6 \text{ jours}$.

3. $P_1(t) = \frac{P_0}{2} \left(1 + e^{-t/\tau}\right)$ et $P_2(t) = \frac{P_0}{2} \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$ avec $\tau = \frac{3V}{us}$.

Ex10 : 1. $h_0 = \frac{nRT_0}{SP_0 + mg}$, $T = 2\pi \sqrt{\frac{mh_0}{P_0 S + mg}}$