

TD19 : Équilibre thermodynamique

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique : TLB1, ex1
- ▷ Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits, l'interpréter à l'échelle microscopique : TLB1,2,3,4,7, ex1,3,5
- ▷ Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait : TLB1
- ▷ Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température : TLB2,5, ex3
- ▷ Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la température : TLB3
- ▷ Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable : TLB6
- ▷ Comparer, à l'aide de réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat, le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait : TLB7
- ▷ Analyser un diagramme de phases expérimental (P, T) : TLB8
- ▷ Positionner les phases dans les diagrammes (P, T) et (P, v) : TLB8, ex4
- ▷ 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 : ex4
- ▷ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v) : ex4

1 Questions de cours

- QC1** : Échelles de description de la matière. Nécessité de l'échelle mésoscopique.
QC2 : Système ouvert, fermé ou isolé.
QC3 : Grandeurs extensives ou intensives.
QC4 : Équilibre thermodynamique.
QC5 : Modèle du gaz parfait.
QC6 : Théorème des moments pour un corps pur diphasé à l'équilibre liquide-vapeur.

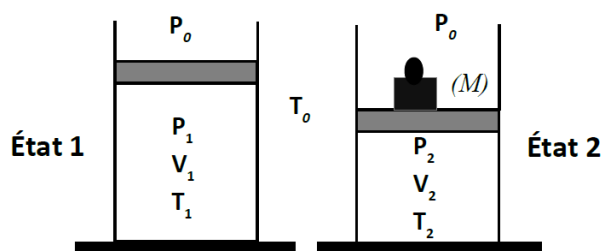
2 Tester les bases

TLB1 : Compression d'un gaz parfait

Un gaz assimilé à un gaz parfait est contenu dans un cylindre fermé en son haut par un piston mobile sans frottement, de surface $S = 10 \text{ cm}^2$ et de masse négligeable.

Le gaz est initialement dans l'état 1 en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, son volume est alors $V_1 = 20 \text{ L}$. La température extérieure est $T_0 = 300 \text{ K}$ et la pression extérieure est $P_0 = 1,0 \text{ bar}$.

On réalise à partir de l'état 1, une compression jusqu'à un état 2 en ajoutant une masse $M = 10 \text{ kg}$ sur le piston.



Les parois du cylindre sont bonnes conductrices de la chaleur de sorte que le gaz est toujours en équilibre thermique avec l'extérieur au cours de la transformation.

1. Déterminer la température T_1 et la pression P_1 du gaz dans l'état 1.
2. Déterminer littéralement la pression P_2 du gaz dans l'état 2 en fonction de P_0 , M , g et S . Calculer le rapport $\alpha = \frac{P_2}{P_0}$.
3. Le système {gaz comprimé} est-il ouvert, fermé ou isolé ? En déduire quelle grandeur est conservée au cours de la transformation.
4. Déterminer littéralement la température T_2 , puis le volume V_2 du gaz dans l'état 2, en fonction de α , T_0 et V_1 . Faire l'application numérique.
5. Déterminer la variation d'énergie interne du gaz ΔU_{12} au cours de la transformation.

TLB2 : Autour du gaz parfait (adapté de CCS19)

1. Rappeler l'équation des gaz parfaits. On donnera l'unité de chacune des grandeurs qui interviennent dans cette équation.
2. Notons ρ la masse molaire d'un gaz parfait. Exprimer ρ en fonction de P , T , M et R (constante des gaz parfaits). Faire l'application numérique pour l'air dans les conditions normales de température et de pression ($\theta = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$).
3. Déterminer le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$ d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression ($\theta = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$), puis dans les conditions standard ($\theta = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$).
4. Le modèle du gaz parfait est-il compatible avec les résultats expérimentaux ci-dessous, obtenus pour un kilogramme de dioxyde de carbone gazeux à une température de 280K ?

$P \text{ (bar)}$	0,804	0,868	0,968	1,060	1,130	1,179
$V \text{ (m}^3\text{)}$	0,658	0,610	0,547	0,499	0,468	0,449

Données :

- > constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- > masses molaires atomiques : $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- > $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

TLB3 : Chauffage d'une pièce

Le séjour d'une maison a un volume de 40 m^3 . L'air est considéré comme un gaz parfait monoatomique et se trouve initialement à la température $\theta_1 = 10^\circ\text{C}$. La pression est constante égale à $P_0 = 1 \text{ bar}$.

1. Déterminer la valeur de l'énergie interne de l'air contenu dans la pièce.
2. Déterminer l'énergie interne de la même quantité d'air à $\theta_2 = 20^\circ\text{C}$.
3. Combien de temps devrait-on laisser allumé un radiateur électrique d'une puissance de 2000W pour qu'il réchauffe l'air de la pièce de θ_1 à θ_2 ?
4. Comment change ce résultat si l'on considère que l'air est un gaz parfait diatomique ? Laquelle des deux hypothèses (monoatomique ou diatomique) est la plus adaptée ?
5. Pourquoi en pratique sera-t-il nécessaire d'allumer le radiateur plus longtemps pour réchauffer la pièce ?

TLB4 : Pneus de voiture

En hiver, pour une température extérieure de $\theta_1 = -10^\circ\text{C}$, un automobiliste règle dans une station service la pression de ses pneus à la pression préconisée par le constructeur.

L'air est assimilé à un gaz parfait et on considère que le volume du pneu reste constant au cours du gonflage.

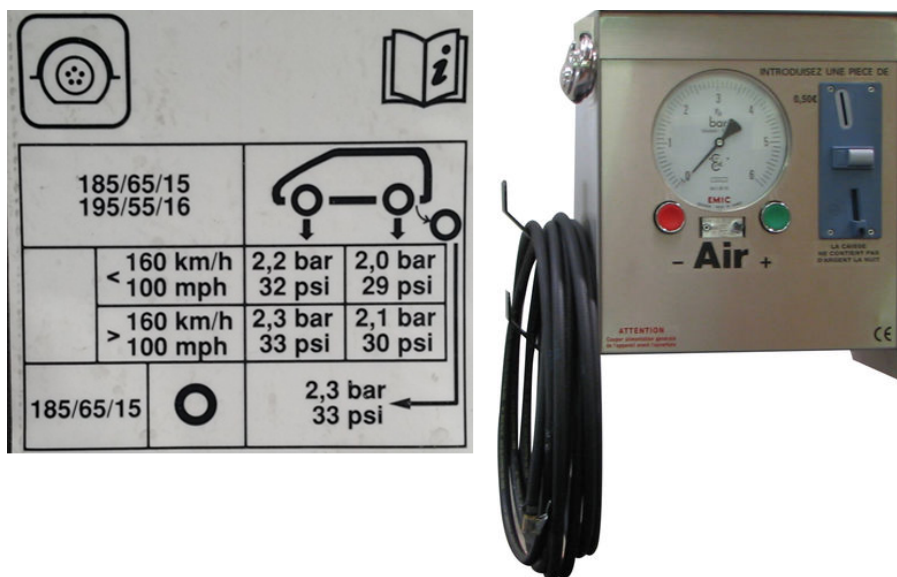


FIGURE 1 – Gauche : instructions pour gonfler les pneus ; droite : photographie d'un dispositif de gonflage de pneus de voiture

1. Comment s'appelle un instrument de mesure qui permet de mesurer la pression ?
2. Un tel instrument peut être absolu (il mesure réellement la pression) ou différentiel (il compare la pression à celle de l'atmosphère). Celui de la station service est-il absolu ou différentiel ? Justifier votre réponse.
3. Après gonflage, l'automobiliste ayant roulé sur l'autoroute, la température de l'air dans le pneu atteint la valeur $\theta_2 = 50^\circ\text{C}$. Exprimer puis calculer la pression P_2 de l'air dans le pneu.
4. À ce moment, le conducteur vérifie la pression des pneus et, la trouvant excessive, la ramène à $P_1 = 2,2$ bar, sans que l'air n'ait eu le temps de se refroidir. Quelle sera la pression P'_1 des pneus quand la température sera revenue à $\theta_1 = -10^\circ\text{C}$?
5. Il est préconisé de gonfler les pneus lorsqu'ils sont à température ambiante, plutôt qu'après avoir roulé longuement sur l'autoroute. Expliquer pourquoi.
6. Si la pression maximale admissible dans le pneu est $P_{\text{max}} = 6$ bar, à quelle température θ_{max} risque-t-il d'exploser ? Commenter.

TLB5 : Volume massique et volume molaire

1. Exprimer le volume massique v et le volume molaire V_m d'une phase condensée idéale de masse volumique ρ et de masse molaire M .
2. Faire les applications numériques pour l'eau liquide ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et le fer solide ($M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{Fe}} = 7800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

TLB6 : Capacité thermique d'un grain de sel

Aux très basses températures, le sel de cuisine NaCl a une capacité thermique molaire $C_{V,m} = aT^3$, avec $a = 5,9 \times 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$. Ce résultat a été justifié par Einstein et Debye en utilisant un modèle issu de la physique quantique.

1. Quelle est l'augmentation ΔU d'énergie interne d'un cristal de $n = 2,0$ mmol de sel si celui-ci passe d'une température $T_i = 50 \text{ K}$ à $T_f = 100 \text{ K}$?
2. En 1819, les physiciens P. Dulong et A. Petit observent que la capacité thermique molaire de pratiquement tous les solides est environ égale à $C_{V,m} \approx 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température ambiante. Commenter.

TLB7 : Gaz de Van der Waals

Johannes Diderik Van der Waals a proposé dans sa thèse de doctorat, en 1873, l'équation

d'état suivante pour une mole de gaz réel :

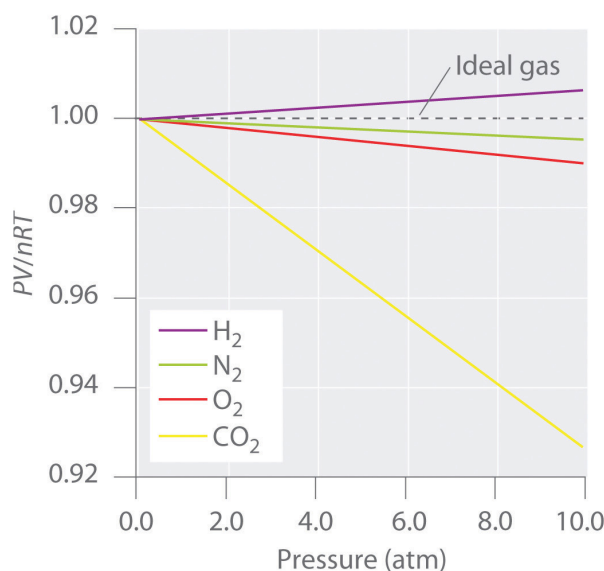
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT,$$

où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, et a et b des constantes positives caractéristiques du gaz.

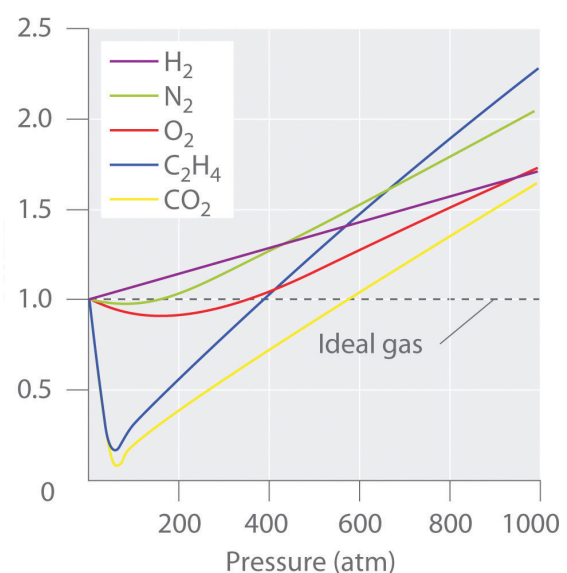
1. Déterminer l'équation d'état correspondante (appelée équation d'état d'un **gaz de Van der Waals**) pour une quantité quelconque (n moles) de gaz.
2. Laquelle des deux constantes a ou b est associée à l'existence d'un volume propre pour les entités qui constituent le gaz ? Quelle autre hypothèse constitutive du gaz parfait est mise en défaut par la présence de l'autre constante ? Commenter les signes.
3. On donne ci-dessous les valeurs de a et b pour quelques gaz. Commenter.

Fluide	$a(\text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b(\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	$3,44 \times 10^{-3}$	$23,4 \times 10^{-6}$
H ₂	$24,8 \times 10^{-3}$	$26,6 \times 10^{-6}$
O ₂	138×10^{-3}	$31,8 \times 10^{-6}$
N ₂	130×10^{-3}	$38,0 \times 10^{-6}$
CO ₂	366×10^{-3}	$42,9 \times 10^{-6}$

4. On place deux moles de gaz carbonique (dioxyde de carbone) dans une enceinte de volume $V = 1,0 \text{ L}$ à la température $T = 300 \text{ K}$. La pression mesurée vaut $P = 38,5 \text{ bar}$. Commenter.
5. On représente ci-dessous le **diagramme d'Amagat** pour quelques gaz. Identifier quelle correction parmi les deux proposées par Van der Waals prédomine à basse pression, et laquelle prédomine à haute pression.



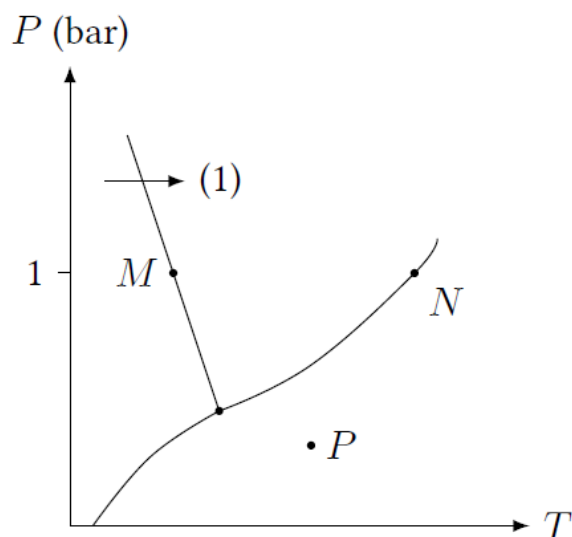
(a) PV/nRT at low pressures



(b) PV/nRT at high pressures

TLB8 : Diagramme (P,T) de l'eau

On a représenté ci-dessous un diagramme de phase incomplet de l'eau.



1. Indiquer les domaines d'existence de chacune des phases, la position du point triple et du point critique.
2. À quelle température se trouvent les points M et N ?
3. Quel nom porte la transformation (1) ?
4. De l'eau se trouve à la pression et la température du point P. Dans quel état se trouve-t-elle ? Que se passe-t-il lorsqu'on la refroidit à pression constante ? Lorsqu'on la comprime à température constante ?
5. Quelle est la particularité du diagramme de phase de l'eau ?

3 Exercices

Exercice 1 : Pression dans une seringue

Une seringue (sans son aiguille) est constituée d'un cylindre de section $S = 1 \text{ cm}^2$ dans lequel peut coulisser sans frottement un piston de même section. L'extrémité de la seringue comporte une ouverture formée par un tube de section $S' = 1 \text{ mm}^2$. La seringue a une longueur $L = 5 \text{ cm}$ et contient initialement son volume d'air considéré comme un gaz parfait à la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$. Une infirmière appuie sur le piston avec une force de valeur $F = 10 \text{ N}$ tout en bouchant l'extrémité de la seringue. L'ensemble se trouve dans l'atmosphère à la pression P_0 , la température de l'air contenu dans la seringue reste constante.

1. Déterminer la pression à l'intérieur de la seringue lorsque l'équilibre mécanique est atteint.
2. Déterminer la valeur F' de la force exercée par l'air sur le doigt qui bouche la seringue, la comparer à F .
3. Déterminer la distance parcourue par le piston lors de la compression de l'air contenu dans la seringue.

Exercice 2 : Pompe à vide (d'après oral CCS)

Pour faire le vide dans une enceinte, contenant de l'air de volume V , on utilise une pompe à vide.

Elle est composée d'un cylindre à l'intérieur duquel se déplace, sans frottement, un piston. Le volume maximum d'air admissible dans le corps de pompe est V_0 , lorsque le piston est tiré complètement vers la droite. Lorsqu'il est poussé complètement à gauche, le piston peut

atteindre le fond du cylindre. Deux soupapes, S_1 et S_2 permettent l'admission de l'air venant de l'enceinte et son refoulement vers l'atmosphère extérieure dont la pression est P_0 .

Un moteur électrique déplace le piston qui fait un aller et un retour chaque fois que le moteur fait un tour.

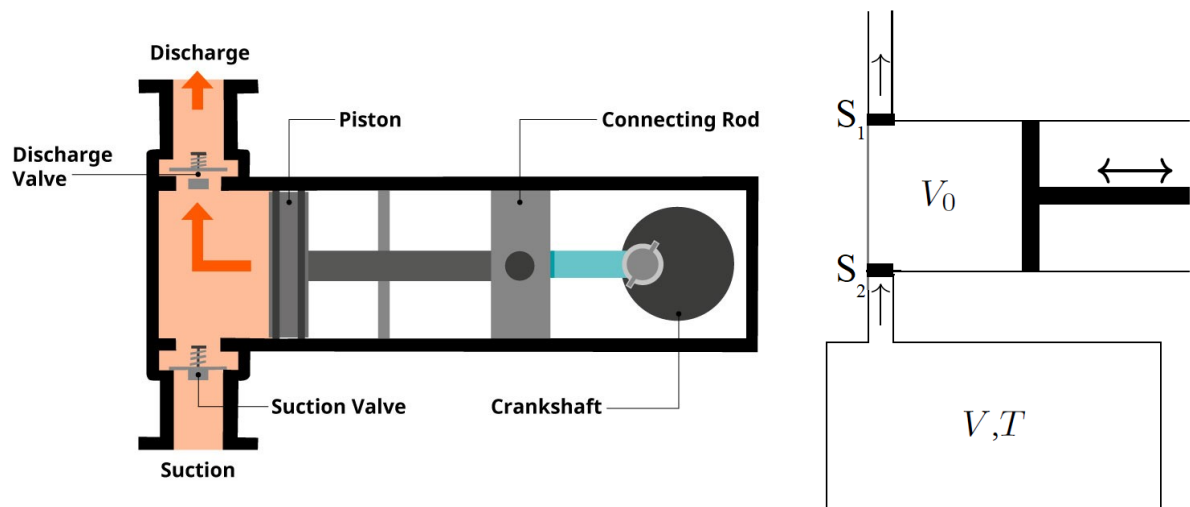


FIGURE 2 – Gauche : schéma fonctionnel de la pompe à vide ; droite : schéma simplifié

On assimilera l'air à un gaz parfait dont la température T reste constante lors du fonctionnement de la pompe. Au départ, la pression dans l'enceinte est $P_0 = 1$ bar. On néglige le volume du tuyau reliant la pompe à l'enceinte.

1. On étudie le premier aller-retour du piston. Au départ, la pression dans l'enceinte est P_0 , le piston est poussé vers la gauche. Puis, S_2 étant ouverte et S_1 fermée, il est tiré complètement vers la droite. Lors du retour du piston, S_1 est ouverte et S_2 fermée, l'air contenu dans le cylindre est refoulé vers l'extérieur. Déterminer la pression P_1 à la fin de cette opération.

2. Déterminer la pression P_N à l'intérieur de l'enceinte au bout de N aller-retours.

3. La fréquence de rotation du moteur est de 300 tours/min. Déterminer la durée Δt nécessaire pour obtenir une pression de 0,001 bar. On donne $V = 10,0$ L et $V_0 = 50,0$ cm³.

Exercice 3 : Phase condensée peu dilatable et peu compressible

Une mole d'eau liquide possède à la température $T_0 = 293$ K et à la pression $P_0 = 10^5$ Pa un volume $V_0 = 1,002 \times 10^{-3}$ m³.

L'eau possède dans ces conditions un **coefficient de dilatation isobare** :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 3,0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

et un **coefficient de compressibilité isotherme** :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 4,9 \times 10^{-10} \text{Pa}^{-1}.$$

La notation $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$ pour une fonction f de deux variables x et y signifie que l'on dérive f par rapport à x sachant que y est gardé constant. Elle représente la **dérivée partielle** de f par rapport à la variable x à y constante.

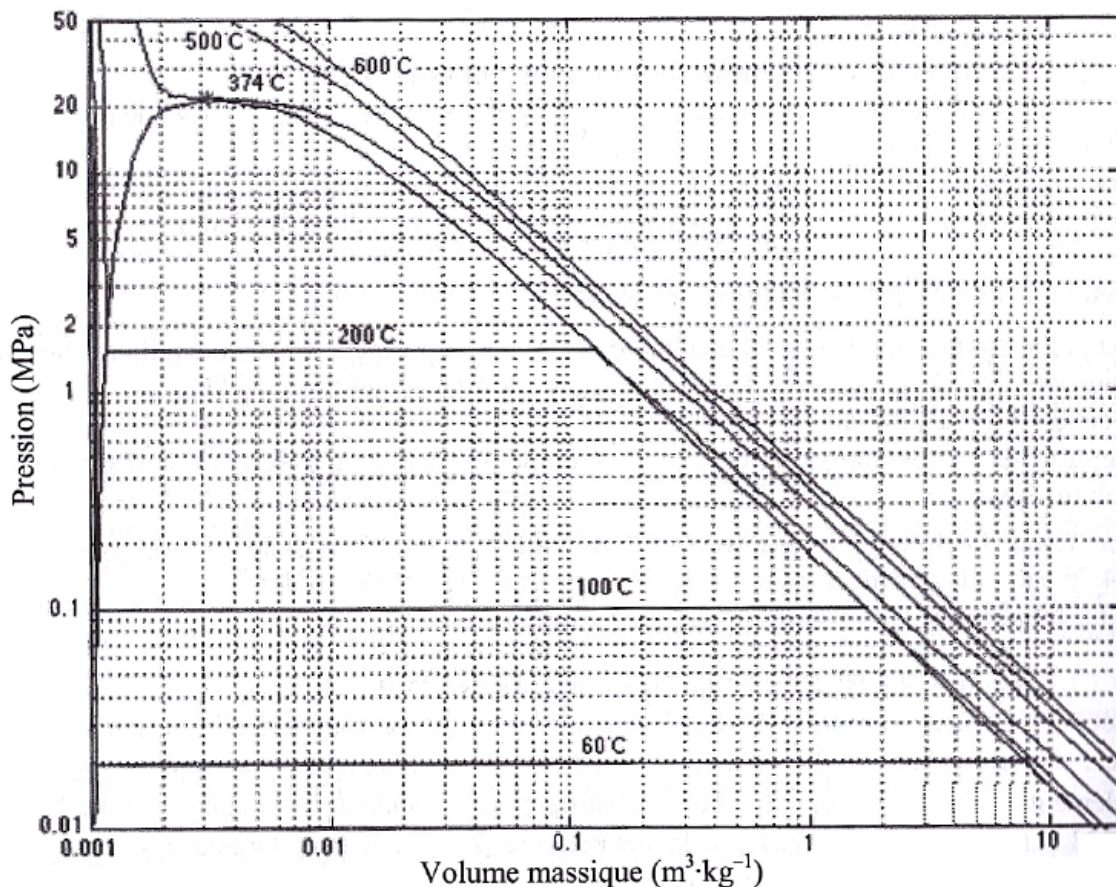
1. Expliquer la présence du signe – dans l'expression de χ_T .
2. En se plaçant à pression constante, déduire de l'expression du coefficient α une équation différentielle satisfaite par le volume, puis l'intégrer. Étant donné que la pression a été préalablement fixée, on n'oubliera que la "constante" d'intégration dépend ici du choix de la pression P , c'est donc une fonction de P .
3. Injecter l'expression précédente dans le coefficient χ_T , puis montrer que

$$V(T, P) = V_0 \exp(\alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)).$$
4. Calculer le volume molaire de l'eau liquide à $T_0 = 293\text{K}$ sous une pression $P = 10\text{ bar}$.
5. Calculer le volume molaire de l'eau liquide à $T' = 373\text{K}$ sous une pression $P = 1\text{ bar}$.
6. On chauffe une bouteille en acier de volume V_0 constant contenant une mole d'eau liquide à $T' = 373\text{K}$. Quelle est alors la pression ?
7. Commenter ces résultats.

Exercice 4 : Stockage d'eau chaude dans un ballon

On souhaite stocker une masse m d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par un récipient fermé et indéformable de volume $V_0 = 200\text{L}$. Pour simplifier, on suppose qu'il ne contient que de l'eau (donc pas d'air). Suite à un réchauffement accidentel, l'eau maintenue initialement à la température $T_0 = 333\text{K}$ passe à la température $T = 647\text{K}$. La masse molaire de l'eau est $M = 18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits vaut $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

On représente ci-dessous quelques isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron de l'eau.



1. On suppose dans un premier temps que le ballon est presque vide et contient seulement une masse $m = m_1 = 400 \text{ g}$ d'eau.

a) En utilisant le diagramme de Clapeyron fourni (en échelles logarithmiques), déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à T_0 .

b) Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Lire la pression P_1 correspondante sur le diagramme. Commenter. Retrouver cette pression P_1 par un calcul et commenter la pertinence du modèle utilisé.

2. On suppose maintenant que le ballon contient une masse importante d'eau : $m = m_2 = 100 \text{ kg}$. Déterminer la composition du mélange avant échauffement, puis la nouvelle pression P_2 après échauffement. Commenter.

3. Expliquer, en vous appuyant sur cet exemple, pourquoi il est préférable, pour stocker un fluide sans danger, que son volume massique v vérifie $v > v_C$, où v_C est le volume massique du point critique.

Exercice 5 : Introduction à la théorie cinétique des gaz

La **théorie cinétique des gaz**, développée essentiellement par Maxwell et Boltzmann à la fin du 19^e siècle, a pour but de calculer la température, la pression ou encore l'énergie d'un gaz sous l'hypothèse qu'il est constitué d'entités (hypothèse atomique), modélisées par de petites boules en mouvement.

Soit un gaz monoatomique dans une boîte cubique d'arête a . On suppose que les atomes qui constituent le gaz n'interagissent pas entre eux, mais se contentent de rebondir élastiquement (sans perte d'énergie) contre les parois de la boîte. Soit un atome de masse m et de vitesse $\vec{v}$ orthogonale à une paroi de la boîte.

1. Lors d'un rebond contre une paroi, quelle est la variation de quantité de mouvement Δp de l'atome ?

2. Quel est le temps Δt que met cet atome pour revenir frapper la même paroi ?

3. En déduire, en appliquant la deuxième loi de Newton, que la force qu'exerce cet atome sur la paroi est $F = \frac{mv^2}{a}$.

4. Si le gaz est constitué de N atomes, statistiquement, combien d'entre eux ont la direction de celui étudié précédemment ?

5. En déduire que la pression moyenne exercée sur la paroi par les atomes vaut

$$P = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \frac{N}{V},$$

où V est le volume de la boîte.

6. En considérant le gaz comme parfait, montrer alors que l'énergie cinétique moyenne d'un atome peut s'écrire

$$E_c = \frac{3}{2} k_B T,$$

où $k_B = \frac{R}{N_A}$ est une constante appelée constante de Boltzmann.

7. En déduire l'expression admise en cours de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique.

4 Résolution de problème : Bouteille de butane

Une bouteille de butane (C_4H_{10}) contient un mélange de butane liquide et gazeux.

Dimensions et poids d'une bouteille de gaz

	BUTANE			PROPANE		
QUANTITÉ DE GAZ	6KG	10KG	13KG	5KG	13KG	35KG
POIDS TOTAL	13,5KG	16,5KG	24KG	12,5KG	27,5KG	70,5KG
DIAMÈTRE	30CM	30CM	30,6CM	30CM	31CM	30,6CM
HAUTEUR	28 À 36,5 CM	47 À 58,5 CM	56 CM	28 À 35,5 CM	61,5 CM	147 CM



SOURCE : FRANCE GAZ LIQUIDES



Déterminer la proportion du volume d'une bouteille de butane de 10 kg occupée par le liquide.

Données :

- masses molaires : $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse volumique du butane liquide à 25°C : $\rho = 573 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- pression de vapeur saturante du butane à 25°C : $p_{sat} = 2,4 \text{ bar}$;
- volume massique de la vapeur saturante à 25°C : $v_g = 162 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

5 Questions ouvertes :

Le coffre d'une voiture contient une bouteille d'eau en verre complètement remplie d'eau. On part en montagne faire du ski avec la voiture, qu'on laisse dehors toute la semaine.

1. À la fin du séjour, on retrouve la bouteille brisée. Expliquer pourquoi.

En haut de la montagne, on ferme avec un bouchon une bouteille en plastique qu'on vient de vider, puis on la laisse traîner dans la voiture lors de la descente.

2. De retour en plaine, on constate que la bouteille est ratatinée. Expliquer pourquoi.

