

Sujet 1 – corrigé

I Compression isotherme d'une vapeur d'eau

Un récipient de volume initial $V_i = 3,0 \text{ L}$ contient seulement $m = 1,0 \text{ g}$ d'eau à la température $t_0 = 100^\circ\text{C}$. On donne la pression de vapeur saturante à t_0 , $P_v = 1,0 \text{ atm}$, l'enthalpie massique de vaporisation $\Delta h_{\text{vap}} = 2,26 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ à la température t_0 . On considère la vapeur d'eau sèche comme un gaz parfait. Par déplacement réversible d'un piston, on réalise sur ce système une compression isotherme réversible jusqu'au volume final $V_f = 1,0 \text{ L}$.

On donne

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

1. Préciser la composition du système dans les états initial et final.

Réponse :

On suppose que l'eau est initialement sous forme de vapeur sèche. Cette hypothèse est vraie si la pression du système $P_i < P_v$.

On calcule P_i dans l'hypothèse d'un gaz parfait

$$P_i = \frac{mRt_0}{M_{\text{eau}}V_i} = \frac{1 \times 8,314 \times 373}{18 \times 3 \cdot 10^{-3}} = 57 \times 10^3 \text{ Pa} = 0,57 \text{ atm}$$

On a bien $P_i < P_v$, donc l'hypothèse d'un système sous forme de vapeur sèche est juste.

Dans l'état final, si le système est sous forme de vapeur sèche alors on aurait

$$P_f = \frac{mRt_0}{M_{\text{eau}}V_f} = \frac{1 \times 8,314 \times 373}{18 \times 10^{-3}} = 1,7 \text{ atm}$$

On obtient $P_f > P_v$ donc l'hypothèse est fausse.

On suppose le système à l'équilibre liquide-vapeur. Alors $P_f = P_v$. D'après le théorème des moments, le titre massique en phase vapeur vaut :

$$x_v = \frac{v_M - v_l}{v_v - v_l}$$

Avec $v_M = V_f/m = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_v = \frac{Rt_0}{M_{\text{eau}}P_v} = 1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_l \approx 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On peut négliger v_l devant v_M et v_v , alors

$$x_v \approx \frac{v_M}{v_v} = 0,58$$

L'état final est donc composé de $m_v = 0,58 \text{ g}$ de vapeur et de $m_l = 42 \text{ g}$ liquide.

2. Calculer le travail W et le transfert thermique Q reçus par le système.

Réponse :

La transformation étant réversible, elle se décompose en deux étapes :

- Compression isotherme réversible de la masse m de vapeur :

$$\{m, t_0, P_i, V_i\}_{\text{vap}} \xrightarrow[\text{[}W_1, Q_1\text{]}]{\text{isoth. rev.}} \{m, t_0, P_v, V_1\}_{\text{vap}}$$

La transformation subie par la vapeur assimilable à un gaz parfait étant isotherme, on peut écrire d'après le premier principe

$$\Delta U_1 = C_v \Delta T = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U_1 = Q_1 + W_1$$

D'où $\boxed{Q_1 = -W_1}$.

On peut montrer que le travail des forces de pression dans le cas d'une transformation isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait s'exprime

$$\boxed{W_1 = nRt_0 \ln(P_i/P_v)}$$

- La liquéfaction de la masse m_l de manière réversible à température t_0 et pression de changement d'état P_v :

$$\{m, t_0, P_v, V_1\}_{\text{vap}} \xrightarrow[\boxed{W_2, Q_2}]{\text{liquéfaction rev.}} \{(m_l, m_v), t_0, P_v, V_f\}_{\text{liq+vap}}$$

D'après le premier principe

$$\Delta H_2 = Q_2 \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = m_l \Delta h_{\text{liq}} = -m_l \Delta h_{\text{vap}}$$

Lors de cette étape, le système total de masse m subit une compression réversible à la pression constante P_v du volume V_1 au volume final V_f . Ainsi l'expression du travail vaut

$$W_2 = - \int P_e dV = -P_v \int dV = -P_v(V_f - V_1) = -P_v V_f + nRt_0$$

On en déduit

$$\boxed{Q = Q_1 + Q_2 = -nRt_0 \ln(P_i/P_v) - m_l \Delta h_{\text{vap}} = -95 \text{ kJ}}$$

$$W = W_1 + W_2 = nRt_0 \ln(P_i/P_v) - P_v V_f + nRt_0 = -24 \text{ J}$$

Sujet 2 – corrigé

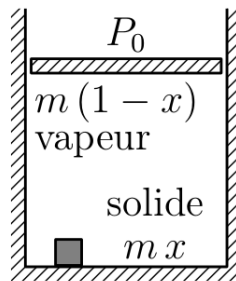
I Un glaçon et de la vapeur d'eau

On considère une enceinte calorifugée et maintenue à pression constante $P_0 = 1,0 \text{ bar}$. Initialement l'enceinte contient une masse $(1 - \alpha)m$ de vapeur d'eau à la température d'ébullition de l'eau sous la pression P_0 , soit $T_{\text{eb}} = 373 \text{ K}$. On introduit dans l'enceinte un glaçon de masse αm dont la température initiale est la température de fusion de l'eau solide sous la pression P_0 , soit $T_{\text{fus}} = 273 \text{ K}$. La masse totale d'eau dans l'enceinte est donc égale à m .

1. Expliquer qualitativement ce qui va se passer dans l'enceinte. On pourra s'aider d'un schéma.

Réponse :

Il va y avoir des transferts thermiques entre la glace froide et la vapeur chaude. La glace étant à sa température de fusion, une partie de la glace va fondre alors qu'une partie de la vapeur va se liquéfier. Dans l'état final, il y aura donc de l'eau liquide.



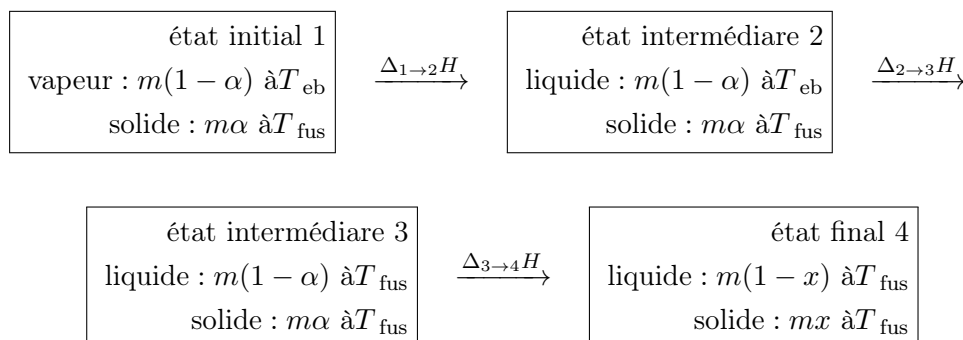
La transformation était isobare, nous utiliserons l'enthalpie.

2. Déterminer la composition du système dans l'état final lorsque la température finale est égale à T_{fus} . Montrer qu'un tel état final n'est possible que si α est supérieur à une valeur minimale α_{min} à préciser.

Réponse :

Si la température finale est T_{fus} , cela signifie que la composition finale est un mélange de glace et d'eau liquide. Toute la vapeur a été liquéfiée. On appelle x la fraction massique de glace à l'état final et $(1 - x)$ celle d'eau liquide à l'état final.

On peut alors choisir une succession de transformations fictives qui conduisent à cet état final car l'enthalpie est une fonction d'état (elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final).



En utilisant le premier principe de la thermodynamique lors de cette transformation calorifugée isobare avec l'enthalpie qui est une fonction d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 4} H = 0 = \Delta_{1 \rightarrow 2} H + \Delta_{2 \rightarrow 3} H + \Delta_{3 \rightarrow 4} H.$$

Lors de ces différentes transformations fictives :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = -m(1 - \alpha)l_{\text{vap}} \quad ; \quad \Delta_{2 \rightarrow 3} H = mc(1 - \alpha)(T_{\text{fus}} - T_{\text{eb}}) \quad ; \quad \Delta_{3 \rightarrow 4} H = m(\alpha - x)l_{\text{fus}}.$$

On trouve alors :

$$0 = -m(1 - \alpha)l_{\text{vap}} + mc(1 - \alpha)(T_{\text{fus}} - T_{\text{eb}}) + m(\alpha - x)l_{\text{fus}},$$

et donc au final :

$$x = \frac{(1 - \alpha)(cT_{\text{fus}} - cT_{\text{eb}} - l_{\text{vap}})}{l_{\text{fus}}} + \alpha = \frac{cT_{\text{fus}} - cT_{\text{eb}} - l_{\text{vap}} + \alpha(cT_{\text{eb}} - cT_{\text{fus}} + l_{\text{vap}} + l_{\text{fus}})}{l_{\text{fus}}}.$$

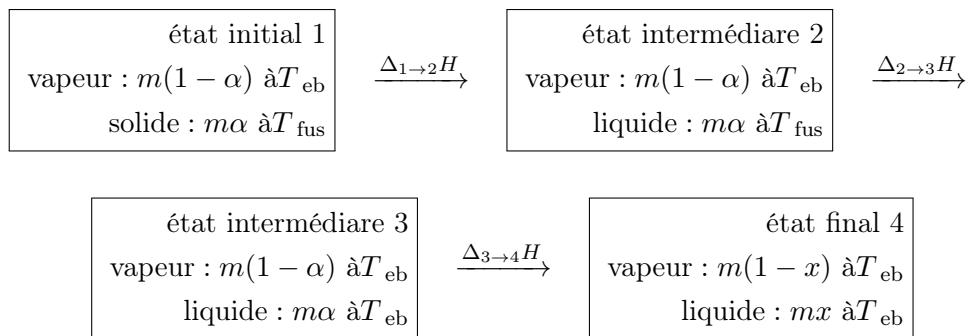
Ce raisonnement n'a de sens que si $x > 0$; donc si :

$$\alpha \geq \frac{cT_{\text{eb}} - cT_{\text{fus}} + l_{\text{vap}}}{cT_{\text{eb}} - cT_{\text{fus}} + l_{\text{vap}} + l_{\text{fus}}} = \alpha_{\min} \approx 0,891\,732\,3$$

3. Déterminer la composition du système dans l'état final lorsque la température finale est égale cette fois à T_{eb} . Montrer qu'un tel état final n'est possible que si α est inférieur à une valeur maximale α_{\max} à préciser.

Réponse :

On effectue le même raisonnement mais avec cette fois la température finale qui est T_{eb} en découplant la transformation en une suite de transformations fictives :



Lors de ces différentes transformations fictives :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = m\alpha l_{\text{fus}} \quad ; \quad \Delta_{2 \rightarrow 3} H = mc\alpha(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}}) \quad ; \quad \Delta_{3 \rightarrow 4} H = m(\alpha - x)l_{\text{vap}}.$$

On obtient :

$$0 = m\alpha l_{\text{fus}} + mc\alpha(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}}) + m(\alpha - x)l_{\text{vap}} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{\alpha l_{\text{fus}} + c\alpha(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}})}{l_{\text{vap}}} + \alpha.$$

Finalement :

$$x = \alpha \times \frac{l_{\text{fus}} + l_{\text{vap}} + c(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}})}{l_{\text{vap}}}.$$

Ce résultat n'a de sens que si

$$x \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha \leq \alpha_{\max} = \frac{l_{\text{vap}}}{l_{\text{fus}} + l_{\text{vap}} + c(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}})} = 0,754\,593$$

4. Déterminer la température finale T du système dans l'état final lorsque $\alpha_{\min} < \alpha < \alpha_{\max}$.

Réponse :

Si $\alpha_{\min} < \alpha < \alpha_{\max}$, alors la température finale sera comprise entre la température d'ébullition et celle de fusion. Pour une pression $P_0 = 1$ bar, l'eau sera entièrement liquide (cf diagramme PT).

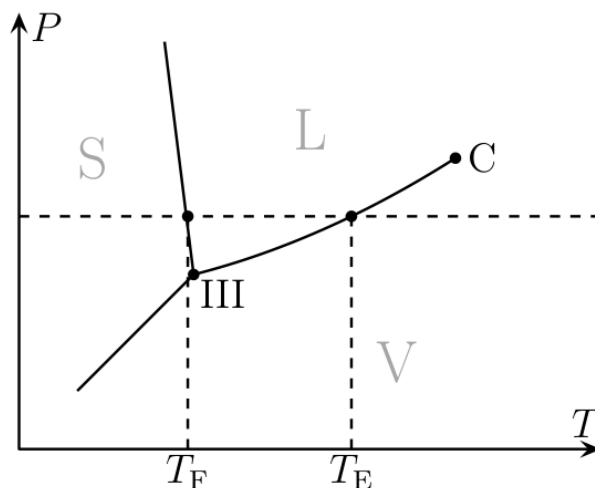
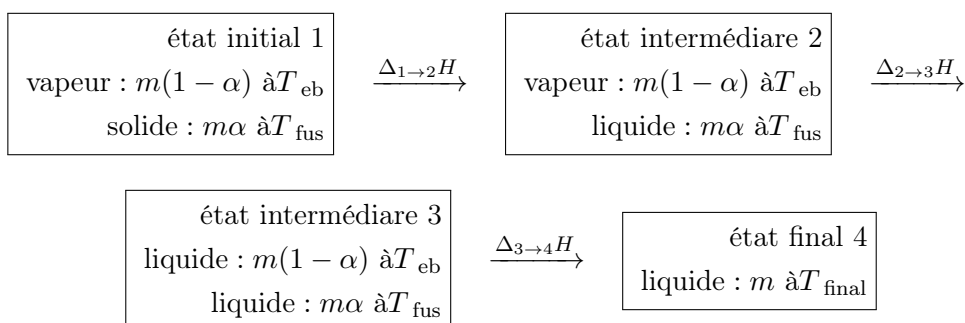


Figure 28.1: Diagramme PT de l'eau.

On peut alors considérer les transformations fictives suivantes :



Lors de ces différentes transformations fictives :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = m\alpha l_{\text{fus}} \quad ; \quad \Delta_{2 \rightarrow 3} H = -m(1 - \alpha)l_{\text{vap}}$$

$$\Delta_{3 \rightarrow 4} H = mc[(1 - \alpha)(T_{\text{final}} - T_{\text{eb}}) + \alpha(T_{\text{final}} - T_{\text{fus}})] .$$

On obtient donc :

$$m\alpha l_{\text{fus}} - m(1 - \alpha)l_{\text{vap}} + mc(1 - \alpha)(T_{\text{final}} - T_{\text{eb}}) + mc\alpha(T_{\text{final}} - T_{\text{fus}}) = 0 .$$

Finalement :

$$T_{\text{final}} = \frac{(1 - \alpha)l_{\text{vap}} - \alpha l_{\text{fus}} + c[\alpha T_{\text{fus}} + (1 - \alpha)T_{\text{eb}}]}{c} = 339,890\text{K} .$$

5. La valeur numérique pour $\alpha = 0,8$ de la température finale est 339,89 K. Que pouvez-vous en conclure ?

Réponse :

La température finale est bien comprise entre celle de fusion et celle d'ébullition. L'hypothèse que tout le système est liquide est donc bien correcte.

Données.

- * enthalpie de vaporisation $l_{\text{vap}} = 2,3 \times 10^6 \text{ J/kg}$,
- * enthalpie de fusion $l_{\text{fus}} = 330 \cdot \text{kJ/kg}$,
- * capacité thermique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Sujet 3 – corrigé

I Variation d'entropie pour N transformations

Soit n moles de gaz ($n = 1$) parfait à la pression $p = 1$ bar et à température la $T_0 = 450$ K (état 0). On comprime ce gaz de la pression p à $p' = 10$ bar de façon réversible et isotherme, puis, on détend le gaz de façon réversible et adiabatique de p' à p (état 1).

1. Représentez la suite des transformations dans un diagramme de Watt (p, V).

Réponse :

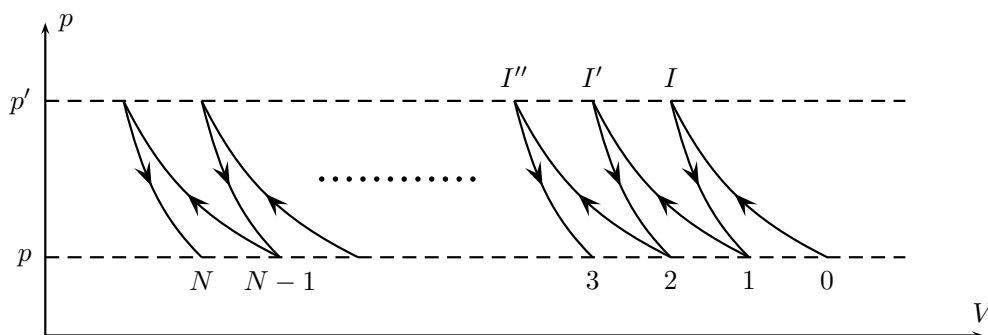
Lors de la transformation menant de l'état 0 (p, T_0) à l'état 1 (p, T_1), le système { gaz parfait monoatomique } subit d'abord une compression isotherme réversible ($pV = Cte$: branche d'hyperbole dans le diagramme de Watt) de p à p' .

Il se situe alors dans un état intermédiaire (p', T_0) avant de subir une détente adiabatique réversible ($pV^\gamma = Cte$: courbe de pente plus raide dans le diagramme de Watt) de p' à p .

On résume cette suite de transformations dans le tableau suivant.

État 0	isotherme	État Intermédiaire (I)	adiab rév	État 1
$T_0 = 450$ K	\longrightarrow	T_0	\longrightarrow	T_1
$p = 1$ bar	$pV = Cte$	$p' = 10$ bar	$pV^\gamma = Cte$	p

On trace enfin l'allure de la transformation (état 0 \rightarrow état intermédiaire \rightarrow état 1 : 0 \rightarrow I \rightarrow 1) sur la figure ci-dessous.



2. Calculez la température finale T_1 du gaz ainsi que la variation d'entropie ΔS_1 en fonction de n , p et p' et R la constante des gaz parfaits (On pourra utiliser l'expression de C_p en fonction de γ pour simplifier le résultat). Faire l'application numérique.

Réponse :

Pour déterminer T_1 , on peut utiliser une relation de Laplace entre l'état I et l'état 1 car la transformation est adiabatique réversible et le système est un gaz parfait (conditions d'application remplies). Ainsi, $pV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$ et $pV^\gamma = Cte \Rightarrow p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = Cte$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3}$. D'où entre I et 1

$$p'^{1-\gamma} \cdot T_0^\gamma = p^{1-\gamma} \cdot T_1^\gamma \Rightarrow T_1 = T_0 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \simeq 179 \text{ K}$$

Puis pour calculer la variation d'entropie $\Delta S_1 = S_1 - S_0$ du gaz, on utilise d'abord le fait que S est une fonction d'état : peu importe le chemin suivi. La pression initiale et la pression finale sont les mêmes, on peut donc utiliser directement la formule donnée : $S_m(T_f) - S_m(T_i) = C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \Rightarrow S(T_f) - S(T_i) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$.

On a affaire à un GP donc $C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}nR$ d'où $S(T_f) - S(T_i) = \frac{\gamma}{\gamma-1}nR \ln \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{\gamma}{\gamma-1}nR^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \ln \left(\frac{p'}{p} \right) = -nR \ln \left(\frac{p'}{p} \right)$ A.N. $-8.314 \ln(10) = -19,1 \text{ J/K}$.

3. On recommence la même opération depuis l'état 1 $(p, T_1) \rightarrow$ état 2 $(p, T_2) \rightarrow \dots \rightarrow$ état N (p, T_N) . Complétez le diagramme de Watt et déterminez la variation d'entropie du gaz après les N opérations ainsi que la température finale T_N et enfin la variation d'énergie interne ΔU_N en supposant le gaz parfait monoatomique.

Faites ensuite les applications numériques pour $N = 5$.

Réponse :

On répète N fois la même opération depuis l'état 1 $(p, T_1) \rightarrow$ état 2 $(p, T_2) \rightarrow \dots \rightarrow$ état N (p, T_N) , le diagramme de Watt est constitué de N isothermes réversibles et N adiabatiques réversibles (Cf figure ci-dessus).

En décomposant la variation d'entropie

$$\Delta S_N = \Delta S_{0 \rightarrow N} = \Delta S_{0 \rightarrow 1} + \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \dots + \Delta S_{N-1 \rightarrow N} = \sum_{i=1}^N \Delta S_{i-1 \rightarrow i}$$

avec, en reprenant le même raisonnement que lors de la question 2, $\Delta S_{i-1 \rightarrow i} = -nR \ln \frac{p'}{p}$ pour tout i .

On en déduit $\Delta S_N = -NnR \ln \frac{p'}{p} \simeq -95,7 \text{ J.K}^{-1}$ pour $N = 5$.

En utilisant une relation de Laplace entre les états 0 et 1, on a montré que $T_1 = T_0 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$.

De même, entre les états 2 et 1, on pourra montrer que $T_2 = T_1 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{2(1-\gamma)}{\gamma}}$.

Ou encore, entre 3 et 2 : $T_3 = T_2 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{3(1-\gamma)}{\gamma}}$.

On généralise immédiatement : $T_N = T_0 \left(\frac{p'}{p} \right)^{\frac{N(1-\gamma)}{\gamma}} = 4,5 \text{ K}$ pour $N = 5$.

Enfin, comme on travaille sur un gaz parfait, on a d'après la première loi de Joule,

$$\Delta U_N = C_V \cdot \Delta T = \frac{3}{2}R(T_N - T_0) \simeq -5560 \text{ J}.$$

4. Voyez-vous une application ? Discuter l'hypothèse du gaz parfait si N grand

Réponse :

On voit qu'on peut rapidement obtenir un fluide à très faible température, c'est le principe d'un liquéfacteur. Mais à des températures si faibles, on n'a plus un gaz mais un liquide puis un solide

Rappel pour un GP :

$$S_m(T_f, p_f) - S_m(T_i, p_i) = C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Sujet 4 – corrigé

I Chauffage isobare d'un gaz parfait

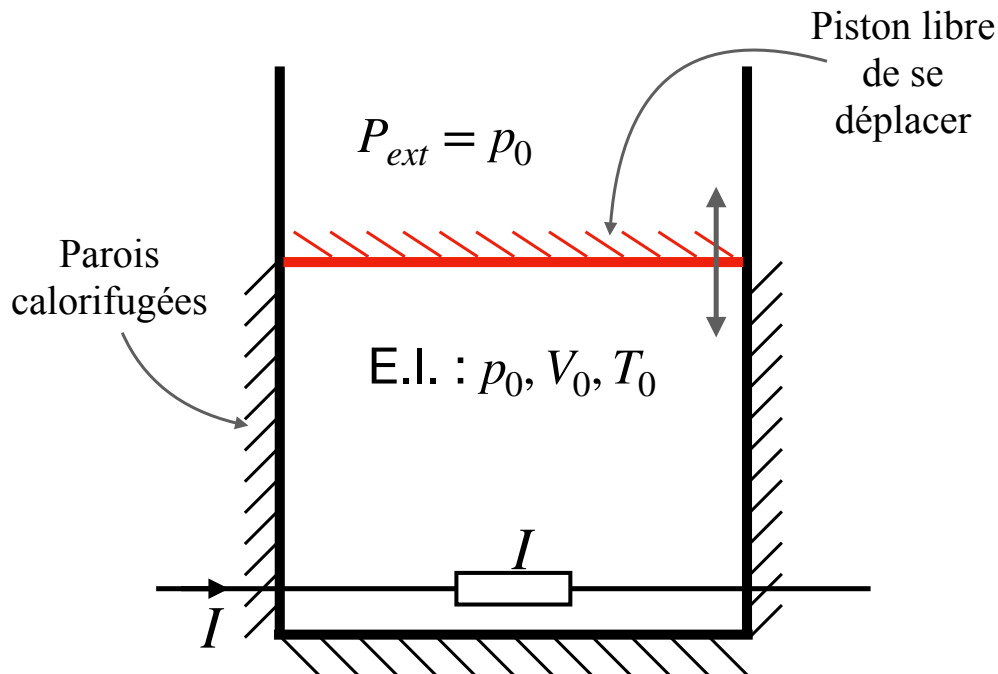
On considère une enceinte calorifugée, fermée par un piston libre de coulisser sans frottements, contenant un gaz parfait. La pression extérieure est notée p_0 . Initialement, le volume de l'enceinte est $V = V_0$, la température et la pression du gaz T_0 et p_0 .

Il y a dans l'enceinte un résistor de capacité thermique négligeable, alimenté par un générateur de courant idéal délivrant l'intensité I supposée faible.

On considère dans un premier temps que la résistance du résistor est constante : R_0

1. Réaliser un schéma de l'expérience.

Réponse :



2. Justifier que la transformation subie par le gaz parfait présent dans l'enceinte est quasi-statique et isobare.

Réponse :

Le courant circulant dans le résistor est responsable du déplacement de l'équilibre thermodynamique. Ce dernier étant faible, la transformation sera lente donc quasi-statique.

On en déduit que le piston sera à l'équilibre mécanique à tout instant et donc que $p_{int} = p_{ext} = cste$ donc la transformation est bien isobare (et donc aussi monobare).

3. Déterminer l'évolution de la température du gaz au cours à l'instant t . On pourra pour cela appliquer le premier principe de la thermodynamique à un système judicieusement choisi entre l'instant initial $t_0 = 0$ et l'instant t .

Réponse :

On applique le premier principe à l'ensemble { resistor + GP } entre l'instant initial et l'instant t pour l'enthalpie (transformation monobare)

$$\Delta H = H(t) - H(0) = W_a + Q$$

avec $W_a = R_0 I^2(t - 0)$ et $Q = 0$ (parois calorifugées). De plus, on obtient en négligeant la capacité thermique du résistor par rapport à celle du GP que $\Delta H = C_p(T(t) - T_0)$ soit au final

$$T(t) = T_0 + \frac{R_0 I^2}{C_p} t$$

4. En déduire l'expression de l'évolution du volume V au cours du temps.

Réponse :

On a d'après l'équation d'état du GP $V = nRT/p = \frac{nR}{p_0}(T_0 + \frac{R_0 I^2}{C_p} t)$. De plus, on a à l'instant initial $p_0 V_0 = nRT_0$ soit au final

$$V(t) = V_0 \left(1 + \frac{R_0 I^2}{C_p T_0} t \right)$$

On considère maintenant que la résistance varie avec la température selon la loi $R(T) = R_0 \frac{T}{T_0}$.

5. Reprendre alors les questions 3 et 4.

Réponse :

On reprend l'écriture du premier principe entre les instants

$$C_p(T(t) - T_0) = \int_0^t R_0 \frac{T(t')}{T_0} I^2 dt'$$

En effet, la puissance dissipée n'étant plus constante, il faut utiliser une intégrale pour exprimer le travail électrique reçu. On peut ensuite dériver le résultat obtenu

$$C_p \frac{dT}{dt} = \frac{R_0 I^2}{T_0} T \Rightarrow \frac{dT}{dt} = \frac{R_0 I^2}{C_p T_0} T$$

Et cette équation différentielle d'ordre un admet pour solution (CI : $T(0) = T_0$)

$$T(t) = T_0 \exp \left(\frac{R_0 I^2}{C_p T_0} t \right)$$

On en déduit ensuite l'expression du volume

$$V = \frac{nRT}{p_0} = V_0 \exp \left(\frac{R_0 I^2}{C_p T_0} t \right)$$