

Sujet 1 – corrigé

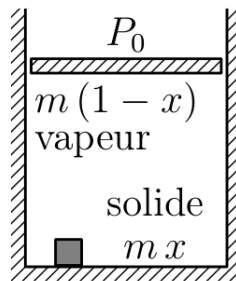
I Un glaçon et de la vapeur d'eau

On considère une enceinte calorifugée et maintenue à pression constante $P_0 = 1,0$ 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 $T_{\text{eb}} = 373$ 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 $T_{\text{fus}} = 273$ 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.



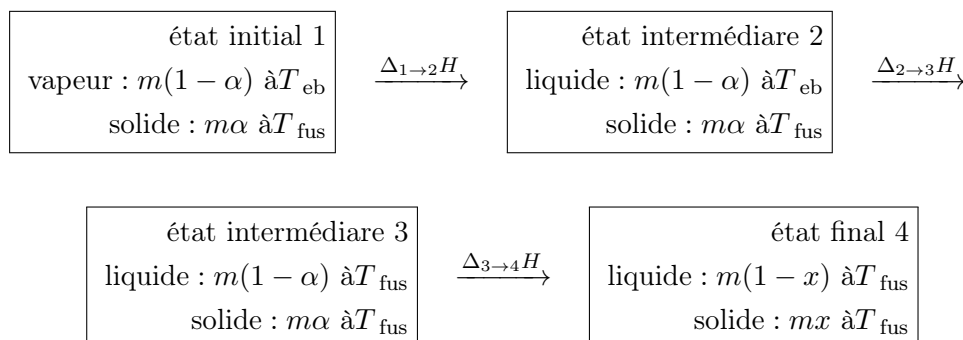
La transformation était isobare, nous utiliserons l'enthalpie.

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 :

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

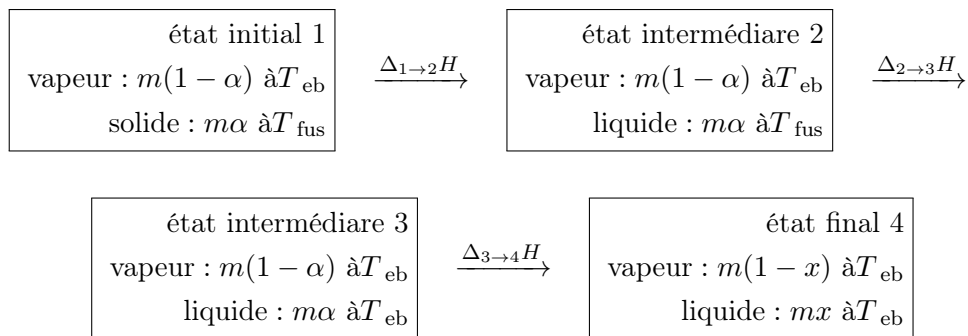
Ce raisonnement n'a de sens que si $x > 0$; donc si :

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

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).

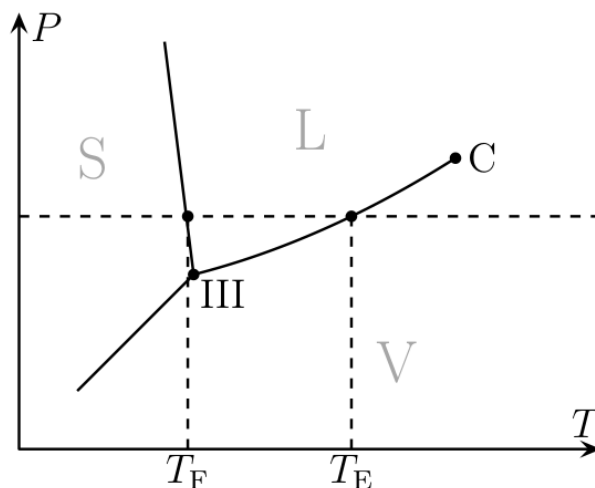
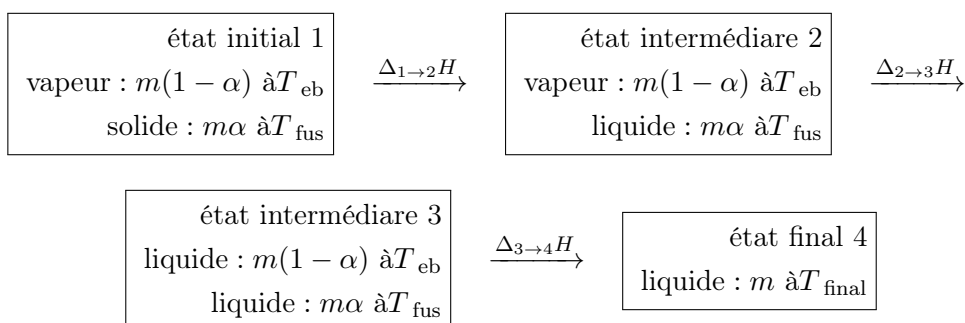


Figure 29.1: Diagramme PT de l'eau.

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 2 – corrigé

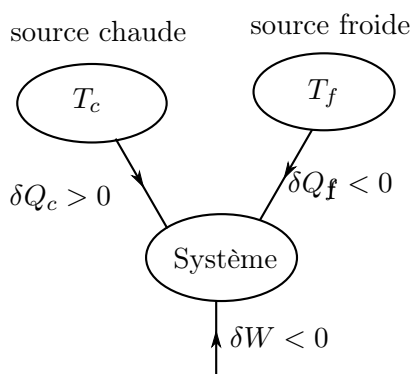
I Moteur ditherme fonctionnant avec des pseudo-sources

Soit un moteur réversible fonctionnant entre deux sources de même capacité thermique, $C = 4,0 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, dont les températures initiales respectives sont $T_{f,0} = 10^\circ\text{C}$ et $T_{c,0} = 100^\circ\text{C}$. Ces températures ne sont pas maintenues constantes.

- Donner le schéma de principe de ce moteur au cours d'un cycle en indiquant par des flèches le sens des échanges de chaleur et de travail. On désignera par T_c la température de la source chaude et par T_f celle de la source froide. On définira des échanges énergétiques élémentaires δQ_c , δQ_f et δW . On pourra supposer les températures des sources constantes au cours d'un cycle.

Réponse :

On note les échanges comme des échanges élémentaires au cours d'un cycle, car ces grandeurs évoluent entre chaque cycle. Par convention, ce sont des grandeurs algébriques reçues par le système.



- Exprimer la température T des deux sources quand le moteur s'arrête de fonctionner en fonction de $T_{f,0}$ et $T_{c,0}$. Il sera utile d'appliquer le second principe au système subissant N cycles jusqu'à l'arrêt du moteur. Calculer T .

Réponse :

Le moteur s'arrête quand les températures des deux sources sont égales $T_{c,f} = T_{f,f} = T$.

- second principe appliqué au système Σ au cours d'un cycle réversible :

$$dS = 0 = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f}$$

On a supposé les températures des deux sources constantes au cours d'un cycle.

- premier principe appliqué sur la source chaude au cours d'un cycle :

$$dU_c = -\delta Q_c = C dT_c \quad \Rightarrow \quad \delta Q_c = -C dT_c > 0 \quad \text{car} \quad dT_c < 0$$

- premier principe appliqué sur la source froide au cours d'un cycle :

$$dU_f = -\delta Q_f = C dT_f \quad \Rightarrow \quad \delta Q_f = -C dT_f \quad \text{car} \quad dT_f > 0$$

- On remplace dans l'expression du second principe, et on intègre au cours des N cycles :

$$dS = 0 = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \quad \Rightarrow \quad \frac{dT_c}{T_c} + \frac{dT_f}{T_f} = 0$$

$$\int_{T_{c,0}}^T \frac{dT_c}{T_c} + \int_{T_{f,0}}^T \frac{dT_f}{T_f} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln \left(\frac{T^2}{T_{c,0} T_{f,0}} \right) = 0$$

$$T = \sqrt{T_{c,0} T_{f,0}} = 325 \text{ K}$$

3. Exprimer le travail reçu W par ce moteur jusqu'à son arrêt en fonction de C , T , $T_{f,0}$ et $T_{c,0}$. Calculer W et interpréter le signe.

Réponse :

On applique le premier principe au système sur N cycles :

$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0 \quad \Longrightarrow \quad W = -(Q_c + Q_f)$$

$$W = C(2T_f - T_{c,0} - T_{f,0}) = -2,5 \times 10^6 \text{ J} < 0$$

Le travail reçu par le système est négatif. C'est bien un moteur !

4. Exprimer, puis calculer le rendement global η . Comparer avec le rendement théorique maximal que l'on pourrait obtenir si les températures initiales des deux sources restaient constantes.

Réponse :

Expression du rendement :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} = \frac{2T - T_{c,0} - T_{f,0}}{T_f - T_{c,0}} = 13\%$$

Rendement maximal de Carnot :

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_{f,0}}{T_{c,0}} = 24\%$$

Bien que les cycles soient réversibles, le fait que les sources ne soient pas des thermostats diminue le rendement.

Sujet 3 – 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 $Q_1 = -W_1$.

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

$$W_1 = nRt_0 \ln(P_i/P_v)$$

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

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

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

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

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

Sujet 4 – corrigé

I Réversibilité d'une vaporisation

Un cylindre fermé par un piston mobile contient un volume initial $V_i = 18 \text{ cm}^3$ d'eau liquide à la température $T_i = 100^\circ\text{C}$, sous pression atmosphérique $P_0 = 1,013 \text{ bar}$. L'ensemble est en contact avec un thermostat qui maintient la température à $T_0 = 100^\circ\text{C}$.

A Vaporisation lente

Dans cette partie, on tire le piston lentement jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide soit vaporisée.

- Justifier clairement que la transformation est isobare.

Réponse :

On a un changement d'état à température imposée par le thermostat (monotherme + quasistatique \Rightarrow isotherme). Or la pression associée au changement d'état dépend uniquement de la température. Cette dernière sera donc constante d'où le résultat

- Calculer le volume final V_f du cylindre en considérant la vapeur obtenue comme un gaz parfait.

Réponse :

A l'état final, le cylindre ne contient plus que de la vapeur, supposée parfaite. On applique donc la loi des gaz parfaits :

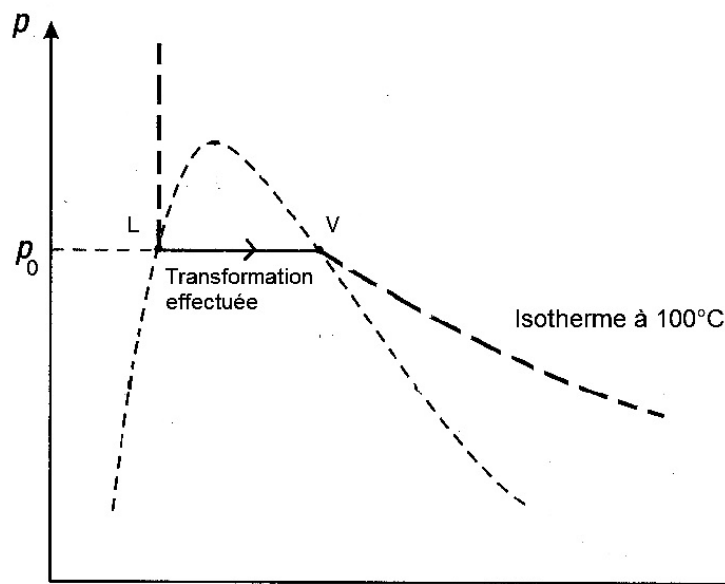
$$V_f = \frac{nRT_0}{P} = \frac{mRT_0}{MP}$$

L'application numérique donne $V_f = 3,06 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 30,6 \text{ L}$.

- Représenter cette transformation dans le diagramme de Clapeyron. Préciser en particulier le sens d'évolution.

Réponse :

L'évolution se fait à température constante égale à T_0 . Comme il s'agit d'un changement d'état, la pression est donc également constante et égale à P_0 . L'évolution se fait donc sur le palier d'une isotherme, du point L (système entièrement liquide) au point V (système entièrement gazeux).



4. Rappeler la définition de l'enthalpie de vaporisation à une température T_0 .

Réponse :

L'enthalpie de vaporisation à la température T_0 est le transfert thermique à fournir (i.e. l'énergie que le système reçoit) pour faire passer de façon isotherme le système de l'état liquide à l'état gazeux.

5. Déterminer ΔH , Q , W puis montrer que

$$\Delta U = -mP_0 \left(\frac{RT_0}{MP_0} - \frac{1}{\rho_l} \right) + m\Delta h_{vap}$$

Faire les applications numériques correspondantes.

Réponse :

- Par définition de l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau, on a durant cette transformation

$$\Delta H = m\Delta h_{vap}$$

L'application numérique donne $\Delta H = 40,5 \text{ kJ}$.

- Comme la transformation est isobare, on en déduit $Q = \Delta H = 40,5 \text{ kJ}$.

- On a $W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$

Or, la transformation est isobare et quasi-statique d'où

$$W = -P_0(V_f - V_i) \Rightarrow W = -mP_0 \left(\frac{RT_0}{MP_0} - \frac{1}{\rho_l} \right)$$

L'application numérique donne $W = -3,1 \text{ kJ}$.

Remarque : En fait, $V_i \ll V_f$, on peut donc le négliger en bonne approximation.

- Enfin, d'après le premier principe, on a $\Delta U = W + Q$ ce qui permet d'obtenir le résultat attendu.

L'application numérique donne $\Delta U = 37,4 \text{ kJ}$.

6. Faire le bilan entropique de la transformation. Est-elle réversible ?

Réponse :

- On a $\Delta S = m\Delta s_{vap}$ avec $\Delta s_{vap} = \frac{\Delta h_{vap}}{T_0}$, d'où $\Delta S = \frac{m\Delta h_{vap}}{T_0}$

L'application numérique donne $\Delta S = 108,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Par ailleurs, comme la transformation est monotherme, on a

$$S_e = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} = \frac{m\Delta h_{vap}}{T_0}$$

Ainsi, $S_e = \Delta S$

- D'après le second principe, $\Delta S = S_e + S_c$

Ainsi, $S_c = 0$ et la transformation est réversible.

B Vaporisation brusque

Le même volume initial de $V_i = 18 \text{ cm}^3$ d'eau liquide est maintenant injecté dans un récipient initialement vide (thermostaté à 100°C) de volume V_f dans lequel la vaporisation est immédiate.

7. Justifier que ΔH , ΔU et ΔS sont les mêmes que pour la transformation précédente.

Réponse :

H , U et S sont des fonctions d'état. Leurs variations ne dépendent donc pas de la transformation suivie mais uniquement des états initial et final, qui sont inchangés ici.

Remarque :

U est une fonction d'état et ΔU sa variation. Il ne faut pas confondre les deux termes. C'est bien la variation de U qui ne dépend pas du chemin suivi et non U (qui varie pendant la transformation).

8. Justifier ici que $W = 0$. En déduire Q .

Réponse :

L'eau étant injecté dans un récipient vide, on a $W = 0$ (pression extérieur au gaz nulle). D'après le premier principe, on a $Q = \Delta U - W$ d'où $Q = \Delta U = 37,4 \text{ kJ}$.

9. Faire le bilan entropique de la transformation. Est-elle réversible ? Commenter.

Réponse :

- S étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas de la transformation étudiée, on a donc comme

dans la première question
$$\Delta S = \frac{m \Delta h_{vap}}{T_0}$$

- Comme la transformation est effectuée au contact d'un thermostat, on a

$$S_e = \frac{Q}{T_0}$$

L'application numérique donne $S_e = 100,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Le second principe donne alors $S_c = \frac{mP_0}{T_0} \left(\frac{RT_0}{MP_0} - \frac{1}{\rho_l} \right) \Delta S - S_e = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

La transformation est irréversible. Il existent plusieurs manières d'interpréter ce résultat.

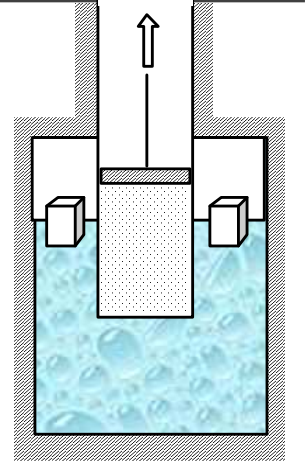
- ★ Du travail aurait pu être récupéré mais ne l'a pas été dans cette seconde transformation : $|W_{perdu}| = T_0 S_c$.
- ★ La transformation n'étant pas QS, les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre et la transformation ne peut pas être inversée.
- ★ L'inhomogénéité initiale de densité de particule dans l'enceinte est une cause d'irréversibilité (c.f. cours de Spé sur la diffusion de particules).

Données : Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100°C : $\Delta h_{vap} = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, masse volumique de l'eau liquide $\rho_l = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Sujet 5 – corrigé

I Fabrication de glace (***)

Un cylindre aux parois diathermanes enferme une mole d'air considéré comme un gaz parfait à la température $T_0 = 273 \text{ K}$ que l'on détend de manière réversible de la pression $P_1 = 7 \text{ bar}$ à la pression $P_2 = 3 \text{ bar}$ en soulevant le piston. Le corps du cylindre est en contact thermique avec de l'eau liquide en équilibre avec de la glace également à la température initiale de 273 K sous la pression atmosphérique normale. On donne la chaleur latente de fusion de la glace: $\ell_f = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 273 K .



1. Quelle masse de glace est obtenue lors de cette opération ?

Réponse :

Pour effectuer la détente isotherme du gaz, il doit recevoir un transfert thermique qui compense le travail des forces de pression. En effet,

$$\Delta U = W_p + Q_{\text{gaz}} = C_v \Delta T \Rightarrow Q_{\text{gaz}} = -W_p$$

d'où

$$Q_{\text{gaz}} = \int_{P_1}^{P_2} P_{\text{ext}} dV = n_{\text{gaz}} R T_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n_{\text{gaz}} R T_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = n_{\text{gaz}} R T_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 1,9 \text{ kJ}$$

Ce transfert thermique est fourni via la solidification d'une masse m_g d'eau liquide telle que

$$\Delta H_{\text{eau}} = -m_g \ell_f = -Q_{\text{gaz}}$$

Le signe - devant Q_{gaz} indique que le système considéré maintenant est l'eau et qu'il convient de se placer en convention récepteur pour appliquer le premier principe. Le signe - devant m_g est du au fait que l'énoncé fournit l'enthalpie de fusion et que l'on procède à une solidification. Ainsi, il vient finalement

$$m_g = \frac{Q_{\text{gaz}}}{\ell_f} = 5,8 \text{ g}$$

2. Quelle est la variation d'entropie du système {gaz – système diphasé} ? Que vaut l'entropie créée ? Commenter la cohérence.

Réponse :

La variation d'entropie du gaz vaut sur une isotherme

$$\Delta S_{\text{gaz}} = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Lors du changement d'état, la variation d'entropie dans le système eau liquide - eau solide est telle que $T_0 \Delta S_{\text{eau}} = \Delta H_{\text{eau}} = -m_g \ell_f$ (car on solidifie plutôt qu'on ne liquéfie), d'où

$$\Delta S_{\text{eau}} = -\frac{m_g \ell_f}{T_0}$$

Soit en utilisant les résultats de la question précédente,

$$-\frac{Q_{\text{gaz}}}{T_0} = nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\Delta S_{\text{gaz}}$$

La variation totale d'entropie est donc nulle :

$$\boxed{\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{gaz}} = 0}$$

L'entropie d'échange avec l'extérieur étant par ailleurs nulle (système adiabatique), l'entropie créée est nulle, ce qui est cohérent avec le caractère réversible de la transformation supposée par l'énoncé.

Sujet 6 – corrigé

I Évaporation d'un verre d'eau (★★)

Le degré hygrométrique H d'une atmosphère est défini comme le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sur la pression de vapeur saturante P_{sat} à une température donnée : $H = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sat}}}$. 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 $P_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_0 = 293 \text{ K}$. Son degré d'hygrométrie est $H_0 = 60\%$. On donne $P_{\text{sat}}(293) = 2,3 \text{ kPa}$. On assimile l'eau à un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g/mol}$.

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.

$$H_0 = 60\% \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = H_0 P_{\text{sat}} \Rightarrow m = \frac{H_0 P_{\text{sat}} V}{RT} \approx 22,6 \text{ mol}$$

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. Pour cela, 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.

On a initialement, à l'état liquide, $n_\ell = V_\ell \frac{\rho_e}{M} \approx 11,1 \text{ mol}$ d'eau sous forme liquide. Au total, on a

$$n_{\text{eau}} = n_\ell + n_v \approx 33,7 \text{ mol} \Rightarrow H_f = \frac{p_f}{P_{\text{sat}}} = \frac{n_{\text{eau}} RT}{P_{\text{sat}} V} \approx 0,89 < 1$$

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 $H = 1$:

$$\begin{aligned} (n_v + n_l) \frac{RT}{P_{\text{sat}} V} &= 1 \Rightarrow n_l = \frac{P_{\text{sat}} V}{RT} (1 - H_0) \approx 15,2 \text{ mol} \\ \Rightarrow V_l &= \frac{P_{\text{sat}} V}{RT} (1 - H_0) \frac{M}{\rho_e} \approx 0,27 \text{ L} \end{aligned}$$