Lycée Naval, Sup 2.
THERMODYNAMIQUE. 01. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre.

Applications directes

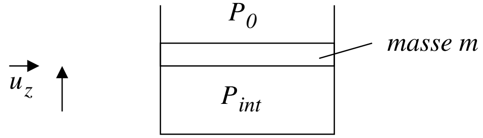
AD 1. Volume d'une seringue

On note V_0, P_0 les grandeurs dans l'état initial et V_1, P_1 les grandeurs dans l'état final.
Pour un transformation isotherme d'un système fermé assimilé à un gaz parfait : $P_0V_0 = P_1V_1$.

Le volume étant divisé par 10 lors de la transformation, on en déduit :
$$P_1 = P_0\frac{V_1}{V_0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_1 = 10 \text{ bar}}$$

AD 2. Équilibre mécanique

1. Considérons l'équilibre du piston qui est soumis à son poids et aux forces de pression intérieures et extérieures :



$$P_{int}S = P_0S + mg \quad \Rightarrow \quad P_{int} = P_0 + \frac{mg}{S}$$
Application numérique :
$$\frac{mg}{S} = \frac{0,100 \times 10}{50 \times 10^{-4}} = 2,0 \times 10^2 \text{ Pa} \ll 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$$
Le poids du piston est négligeable devant la force de pression extérieure, on peut donc confondre la pression intérieure et la pression atmosphérique.

2. Pour une mole de gaz parfait :
$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8,31 \times 293}{1,013 \times 10^5} \quad \Rightarrow \quad \boxed{V_0 = 24,0 \text{ L}}$$

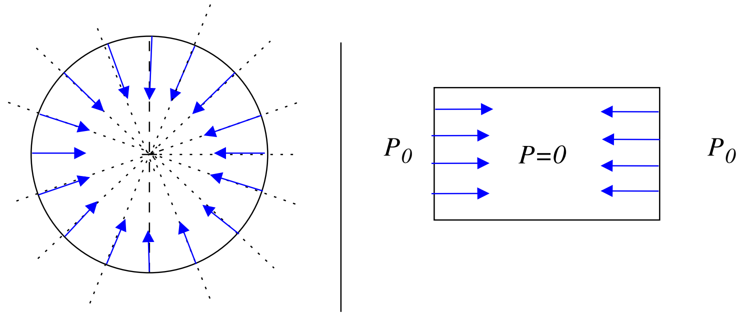
AD 3. Densité particulaire de l'eau

On obtient la densité particulaire de l'eau en divisant la masse volumique de l'eau par la masse d'une molécule d'eau :
$$n^\star = \frac{\rho}{m_{H_20}} = \frac{\rho \times \mathcal{N}_A}{M_{H_2O}} = \frac{1,0 \times 10^3 \times 6,02 \times 10^{23}}{18 \times 10^{-3}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{n^\star = 3,3 \times 10^{28} \text{ part./m}^3}$$

AD 4. Hémisphères de Magdebourg

Les forces de pression extérieures ne sont pas compensées par la pression intérieure qui est nulle.

Réalisons un schéma de la situation :



situation réelle *schéma simplifié*

Si le calcul exact est possible, pour estimer la pression, on considère une situation simplifiée représentée sur le schéma de droite. Avec une surface estimée à la surface droite de la sphère $S = \pi R^2$, on en déduit pour la force de pression sur une des faces :
$$F = P_0 \times S = 1,0 \times 10^5 \times \pi \times 0,30^2 = 2,8 \times 10^4 \text{ N}$$
Cette force correspond au poids d'une masse de l'ordre de 3 tonnes. C'est une telle force qu'il faudrait exercer sur chaque côté pour espérer séparer les deux parties du dispositif.

AD 5. Équilibre liquide-gaz

Une masse de 100 g d'eau correspond à une quantité de matière $\boxed{n_{eau} = 5,56 \text{ mol}}$.

Première situation $V_1 = 50$ L :
Une partie de l'eau au moins va se vaporiser. Faisons l'hypothèse qu'il reste de l'eau liquide, alors l'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur impose à température fixée impose $P = P_{sat}$. L'équation des gaz parfaits conduit alors, pour la vapeur d'eau :
$$P_{sat}V = nRT \quad \Rightarrow \quad n = \frac{P_{sat}V}{RT} = \frac{4,6 \times 10^5 \times 50 \times 10^{-3}}{8,31 \times 423} = 6,5 \text{ mol}$$
On constate que $n > n_{eau}$, ce qui impossible, l'hypothèse d'un équilibre entre l'eau liquide et la vapeur est réfutée. Tout l'eau passe sous forme vapeur, on peut alors déterminer la pression dans l'enceinte :
$$P = \frac{n_{eau}RT}{V} = \frac{5,56 \times 8,31 \times 423}{50 \times 10^{-3}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P = 3,9 \text{ bar}}$$

Seconde situation $V_2 = 1,0$ L :

Le volume étant 50 fois inférieur, si toute l'eau passe sous forme vapeur, on aurait une pression 50 fois supérieure et supérieure à la pression de vapeur saturante, ce qui entraînerait la « recondensation » d'une partie de la vapeur. On est donc en présence d'un équilibre liquide-vapeur et la pression est égale à la pression de vapeur saturante.

On appelle m_L la masse de liquide et m_v la masse de vapeur :

$$V = V_L + V_v = m_L v_L + \frac{n_v RT}{P_{sat}} = m_L v_L + \frac{m_v RT}{P_{sat} M} = (m - m_v)\, v_L + \frac{m_v RT}{P_{sat} M}$$

On en déduit :

$$m_v = \frac{V - m v_L}{\dfrac{RT}{P_{sat} M} - v_L} = \frac{10^{-3} - 0,1 \times 1,09 \times 10^{-3}}{\dfrac{8,31 \times 423}{4,6 \times 10^5 \times 0,018} - 1,09 \times 10^{-3}} \qquad m_v = 2,1 \text{ g}$$

On peut alors spécifier complètement l'état du système :

- masse vapeur : $m_v = 2,1$ g ;
- masse liquide : $m_L = 97,9$ g.

AD 6. Diagramme de Clapeyron de l'eau

Le titre massique en vapeur est donné par :

$$w_v = \frac{MB}{BC} = \frac{0,007}{0,042} \quad \Rightarrow \quad w_v = 17\%$$

C'est à dire, pour 1,0 kg au total, **170 g de vapeur** et **830 g de liquide**.

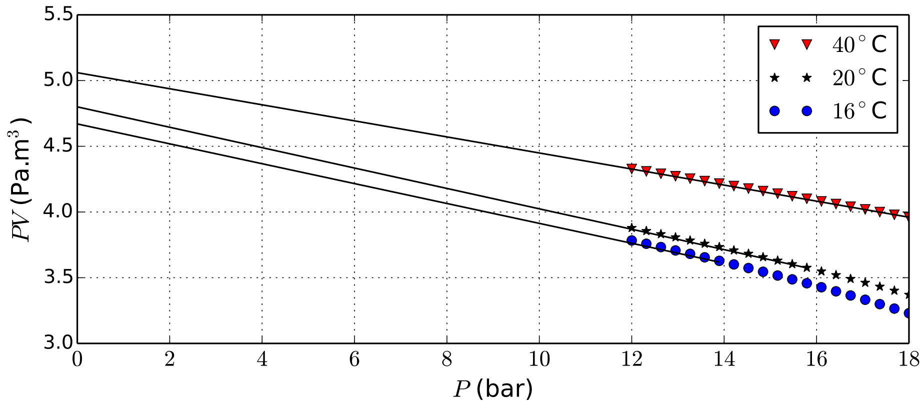
→ À cette température, le volume massique de la vapeur est $v_V = 0,045$ m^3.kg^{-1}, les 170 g de vapeur ont donc un volume $V = 0,17 \times 0,045$, soit $V \simeq 7,7$ L.

→ À cette température, le volume massique de la vapeur est $v_L = 0,003$ m^3.kg^{-1}, les 830 g de liquide ont donc un volume $V = 0,83 \times 0,003$, soit $V \simeq 2,5$ L.

AD 7. Gaz réel à basse pression

1. Pour un gaz parfait $PV = nRT_0$, on en déduit par identification $a = nRT_0$ et $b = 0$ pour un gaz parfait.

2. En première approximation les séries de points peuvent être assimilées à des droites. Il est préférable de privilégier pour le tracé de la droite, les points de plus basse pression pour lesquels les corrections au modèle du gaz parfait sont plus faibles (des corrections d'ordre supérieur en P apparaissent au-delà et l'approximation affine proposée n'est alors plus valable).



En prolongeant les droites jusqu'à l'origine, on en déduit les valeurs de a :

température (°C)	16	20	40
a (Pa.m^3)	4,7	4,8	5,1
n (mmol)	1,96	1,97	1,96

Pour $P \to 0$ le modèle des gaz parfaits s'applique et $a = nRT_0$, en conséquence : $n = \dfrac{a}{RT_0}$.

Les valeurs de n sont indiquées dans le tableau, l'égalité des valeurs pour les trois isothermes confirment le modèle du gaz parfait à basse pression.

On peut retenir une quantité de matière de $n = 2,0$ mmol.

3. b s'identifie à la pente (attention aux unités) :

$$b_{40} = \frac{(3,96 - 5,06)}{18 \times 10^5} \quad \Rightarrow \quad \boxed{b_{40} = -6,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3}$$

$$b_{20} = \frac{(3,6 - 4,8)}{15,8 \times 10^5} \quad \Rightarrow \quad \boxed{b_{20} = -7,6 \times 10^{-7} \text{ m}^3}$$

$$b_{16} = \frac{(3,6 - 4,7)}{14 \times 10^5} \quad \Rightarrow \quad \boxed{b_{16} = -7,9 \times 10^{-7} \text{ m}^3}$$

AD 8. Vapeur d'eau présente dans l'air

Il s'agit d'appliquer la formule des gaz parfaits :

$$P_{sat} V = nRT = \frac{m}{M} RT \quad \Rightarrow \quad \frac{m}{V} = \frac{P_{sat} M}{RT}$$

Ainsi pour $P_{sat} = 90$ mbar et $T \simeq 45$°C :

$$\frac{m}{V} = \frac{90 \times 10^2 \times 18 \times 10^{-3}}{8,31 \times (273 + 45)} = 0,061 \text{ kg.m}^{-3}$$

En accord avec la courbe de droite.