Fondements de la thermodynamique

Donnée pour tous les exercices : constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.

Exercices

Exercice 1 : Pression des pneus [♦◊◊]

La pression préconisée sur les roues avant d'une Mégane est de 2,2 bar. J'ai réglé la pression des pneus de ma voiture un jour froid cet hiver, par une température extérieure de $-5\,°\mathrm{C}$.

1 - En supposant que le volume des pneus ne varie pas et qu'il n'y a aucune fuite d'air possible, quelle sera l'indication du manomètre un jour chaud cet été, par une température extérieure de $30\,°\mathrm{C}$?

2 - Calculer la variation relative de pression due au changement de température. Que me conseilleriez-vous ?

Exercice 2 : Fuite d'hélium [♦◊◊]

On considère une bouteille de volume constant $V = 10\,\mathrm{L}$ contenant de l'hélium, modélisé comme un gaz parfait monoatomique, à la pression $p = 2{,}1\,\mathrm{bar}$ et à la température $T = 300\,\mathrm{K}$.

Données : masse molaire de l'hélium $M = 4{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, constante de Boltzmann $k_\mathrm{B} = 1{,}38\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

1 - Calculer la masse m d'hélium contenue dans la bouteille et la densité particulaire $n^\star$, c'est-à-dire le nombre d'atomes par unité de volume.

2 - Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes.

3 - À la suite de l'ouverture de la bouteille, la pression passe à $p' = 1{,}4\,\mathrm{bar}$ et la température à $T' = 290\,\mathrm{K}$. Calculer la masse Δm de gaz qui s'est échappé de la bouteille.

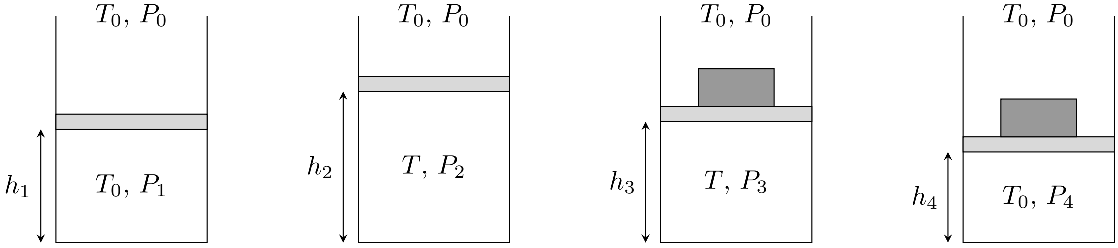
4 - À quelle température T'' faudrait-il porter le gaz pour atteindre à nouveau la pression p ?

Exercice 3 : Gaz parfait dans une enceinte [♦♦◊]

Une quantité de matière n de gaz parfait est enfermée dans une enceinte de surface de base S. Cette enceinte est fermée par un piston de masse m, à même de coulisser sans frottement, et permet les transferts thermiques, si bien que lorsqu'on attend suffisamment longtemps le gaz contenu dans l'enceinte est en équilibre thermique avec l'extérieur. Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes T_0 et P_0. On fait subir au gaz la série de transformations suivante.

- ▷ Initialement, dans l'état (1), le système est au repos depuis suffisamment longtemps pour avoir atteint l'équilibre thermique et mécanique ;
- ▷ Le gaz est chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne la température $T > T_0$, plaçant le système dans l'état (2) ;
- ▷ Une masse supplémentaire M est brusquement placée par dessus le piston : avant tout transfert thermique, le système est dans l'état (3) ;
- ▷ Enfin, l'équilibre thermique est atteint, le système est alors dans l'état (4).

Déterminer les quatre positions du piston h_1 à h_4.



Exercice 4 : Stockage d'eau chaude [♦♦◊]

Une masse $m = 100\,\mathrm{kg}$ d'eau chaude est stockée dans une cuve fermée de volume $V_0 = 200\,\mathrm{L}$, que l'on modélise comme étant indéformable. Pour simplifier, on ne tient pas compte de l'air contenu dans la cuve en plus de l'eau. Suite à un échauffement accidentel, l'eau normalement maintenue à $T_0 = 60\,°\mathrm{C}$ passe à $T = 500\,°\mathrm{C}$.

La vapeur d'eau est modélisée par un gaz parfait. On tient compte de la légère compressibilité et dilatabilité de l'eau liquide par une équation d'état de la forme

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} \alpha = 3{,}0 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1} \\ \chi_T = 5{,}0 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{Pa}^{-1} \end{cases}$$

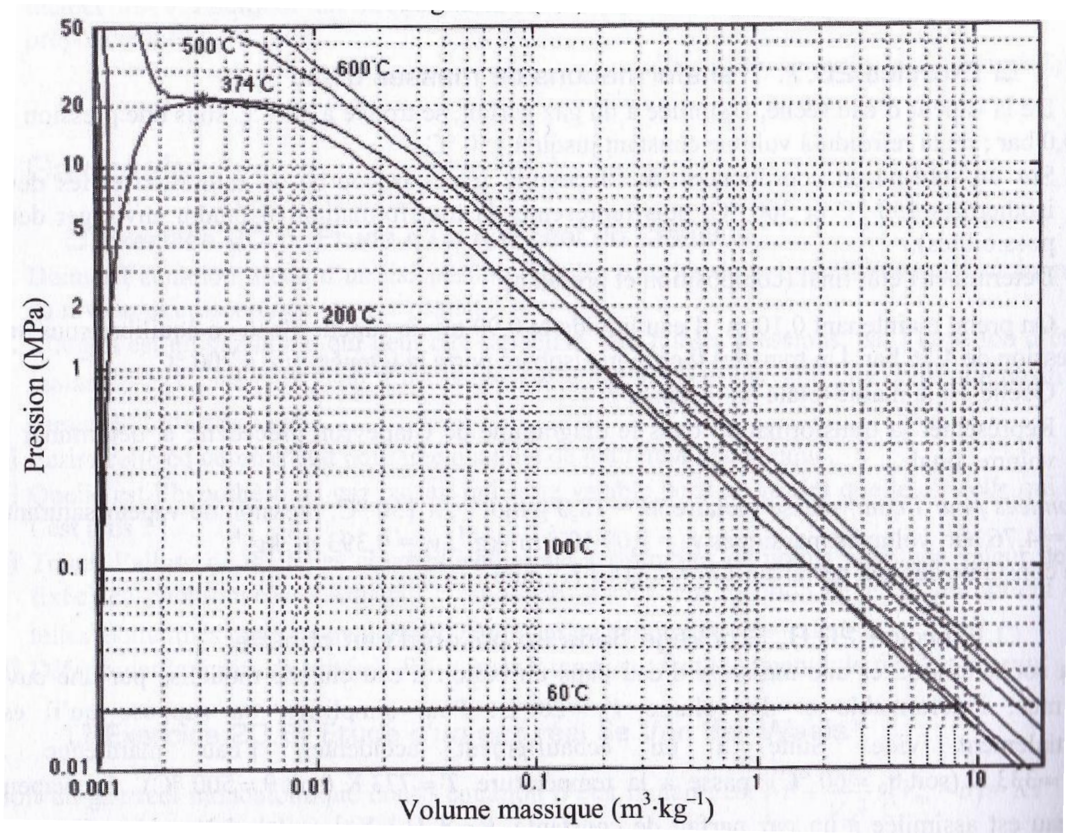


Figure 1 – Diagramme de Clapeyron (P, v) de l'eau. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60 à 600 °C. Attention, les échelles sont logarithmiques.

1 - En utilisant le diagramme de Clapeyron figure 1, déterminer la composition du mélange liquide-gaz initial.

2 - Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P correspondante. Commenter.

3 - La soupape de sécurité permet au fur et à mesure du chauffage de laisser de la vapeur d'eau s'échapper : la cuve est finalement presque vide et ne contient plus que $m' = 400\,\mathrm{g}$ d'eau. Déterminer la pression finale et conclure.

Exercice 5 : Stockage de l'ammoniac [♦♦♢]

L'ammoniac NH_3 est un des composés les plus synthétisés au monde. Outre ses propriétés de réfrigérant, il sert à la synthèse de nombreux autres composés dont ceux de fort tonnage utilisés comme engrais. Ce gaz incolore est irritant, il possède une odeur piquante, il brûle les yeux et les poumons. Sa masse molaire est de $17{,}0\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$. On s'intéresse à son stockage dans une usine chimique, dans une citerne de $40\,\mathrm{m}^3$ ne contenant que de l'ammoniac pur (pas d'air).

La masse volumique du liquide et la pression de vapeur saturante sont tabulées pour différentes températures dans les tables thermodynamiques figure 2. On modélise l'ammoniac en phase gazeuse par un gaz parfait.

1 - Exprimer les volumes massiques v_L et v_G des phases liquide et gaz de l'ammoniac dans un mélange diphasé en fonction des données. Les calculer numériquement pour une température de 20 °C.

2 - Le point critique de l'ammoniac se trouve à 132 °C et $1{,}13 \cdot 10^7\,\mathrm{Pa}$. Expliquer pourquoi il s'agit de la dernière ligne des tables données.

3 - Expliquer pourquoi stocker un fluide dans de bonnes conditions de sécurité demande que le volume massique du

T (K)	T (°C)	ρ (kmol·m^{-3})	ρ (g·cm^{-3})	T (K)	T (°C)	ρ (kmol·m^{-3})	ρ (g·cm^{-3})
195,41	-77,74	43,141	0,73473	307,54	34,39	34,49481	0,58748
209,43	-63,72	42,18814	0,71851	314,55	41,4	33,8376	0,57629
216,43	-56,72	41,7018	0,71022	321,55	48,4	33,15699	0,5647
223,44	-49,71	41,20831	0,70182	328,56	55,41	32,44971	0,55265
230,45	-42,7	40,70721	0,69328	335,57	62,42	31,71174	0,54008
237,46	-35,69	40,19801	0,68461	342,58	69,43	30,93791	0,5269
244,47	-28,68	39,68014	0,67579	349,59	76,44	30,12154	0,513
251,47	-21,68	39,153	0,66681	356,59	83,44	29,25362	0,49822
258,48	-14,67	38,61587	0,65767	363,6	90,45	28,32158	0,48234
265,49	-7,66	38,06799	0,64834	370,61	97,46	27,30699	0,46507
272,5	-0,65	37,50846	0,63881	377,62	104,47	26,18088	0,44589
279,51	6,36	36,93628	0,62906	384,63	111,48	24,89312	0,42395
286,51	13,36	36,35028	0,61908	391,63	118,48	23,34202	0,39754
293,52	20,37	35,74912	0,60884	398,64	125,49	21,24885	0,36189
300,53	27,38	35,13125	0,59832	405,65	132,5	13,907	0,23685

T (K)	T (°C)	P (Pa)	T (K)	T (°C)	P (Pa)
195,41	-77,74	6,1111E3	307,54	34,39	1 322 221,61
209,43	-63,72	17 225,55	314,55	41,4	1 610 560,61
216,43	-56,72	27 298,34	321,55	48,4	1 944 234,67
223,44	-49,71	41 852,22	328,56	55,41	2 327 667,42
230,45	-42,7	62 285,62	335,57	62,42	2 765 465,61
237,46	-35,69	90 246,28	342,58	69,43	3 262 426,07
244,47	-28,68	127 635,87	349,59	76,44	3 823 545,68
251,47	-21,68	176 609,76	356,59	83,44	4 454 034,23
258,48	-14,67	239 572,65	363,6	90,45	5 159 330,12
265,49	-7,66	319 171,03	370,61	97,46	5 945 118,79
272,5	-0,65	418 283,57	377,62	104,47	6 817 353,85
279,51	6,36	540 010,31	384,63	111,48	7 782 280,7
286,51	13,36	687 661,77	391,63	118,48	8 846 462,79
293,52	20,37	864 748,68	398,64	125,49	10 016 810,23
300,53	27,38	1 074 973,12	405,65	132,5	1,1301E7

Figure 2 – Tables thermodynamiques de l'ammoniac. Extrait de Wikipedia.

fluide transporté soit supérieur au volume critique. On pourra s'appuyer sur le schéma d'un diagramme de Clapeyron.

4 - En déduire la masse maximale d'ammoniac qui peut être stockée dans la citerne.

5 - À partir de quelle masse l'ammoniac dans la citerne se trouve-t-il uniquement sous forme gazeuse ?

6 - Une masse $m = 2{,}0 \cdot 10^3\,\mathrm{kg}$ d'ammoniac se trouve dans la citerne. En déduire la masse de liquide.

Résolution de problème

> *Pour aborder un exercice de type résolution de problème, il peut notamment être utile de faire un schéma modèle, d'identifier et nommer les grandeurs pertinentes, d'utiliser l'analyse dimensionnelle, de proposer des hypothèses simplificatrices, de décomposer le problème en des sous-problèmes simples, etc. Le candidat peut également être amené à proposer des valeurs numériques raisonnables pour les grandeurs manquantes ... et toutes les valeurs données ne sont pas forcément utiles. Le tout est évidemment à adapter à la situation proposée !*

Exercice 6 : Atmosphère de Titan [oral CCP, ♦♦♢]

Titan est un satellite naturel de Saturne, voir figure 3, doté d'une atmosphère de N_2 à la température $T = 90\,\mathrm{K}$. Trouver l'ordre de grandeur de l'épaisseur de cette atmosphère.

Données :
- ▷ masse de Titan : $M_0 = 1{,}3 \cdot 10^{23}\,\mathrm{kg}$;
- ▷ rayon de la Terre : $6{,}4 \cdot 10^3\,\mathrm{km}$;
- ▷ masse molaire du diazote : $M_{N_2} = 28\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$;
- ▷ constante de gravitation : $\mathcal{G} = 6{,}7 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}}$;
- ▷ constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Étienne Thibierge, 13 mai 2018, www.etienne-thibierge.fr

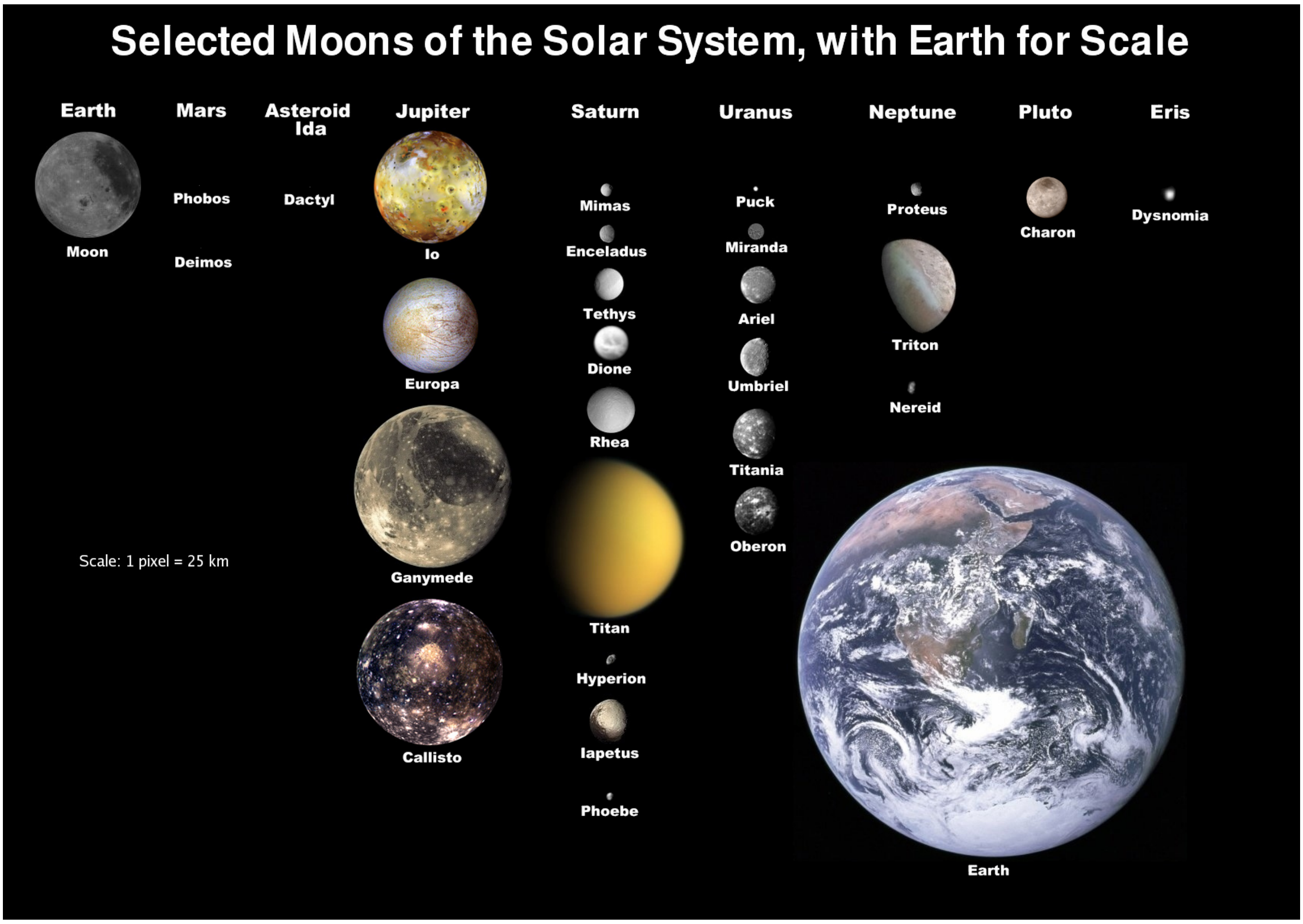


Figure 3 – Lunes des planètes du système solaire. Figure extraite de Wikipédia.

Fondements de la thermodynamique

Exercices

Exercice 1 : Pression des pneus

1 Comme la quantité de matière n d'air contenu dans le pneu et son volume V sont des constantes, alors d'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{nR}{V}$$

d'où on déduit

$$\boxed{P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1 = 2{,}5\,\mathrm{bar}\,.}$$

2 La variation relative de pression est supérieure à 10 %, ce qui est loin d'être négligeable. Le meilleur conseil à donner est de refaire la pression des pneus de la voiture. Notez d'ailleurs qu'il est préconisé de la vérifier chaque mois ... et indispensable de le faire au moins deux fois par an, avant les grands trajets !

Exercice 2 : Fuite d'hélium

1 D'après la loi des gaz parfaits,

$$pV = \frac{m}{M} RT \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{m = \frac{MpV}{RT} = 3{,}4\,\mathrm{g}\,.}$$

La densité particulaire est reliée au nombre total d'atomes N contenus dans la bouteille et à son volume par $n^\star = N/V$. Ainsi, l'équation d'état donne

$$pV = \frac{N}{\mathcal{N}_\mathrm{A}} RT \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{n^\star = \frac{p\mathcal{N}_\mathrm{A}}{RT} = 5{,}1 \cdot 10^{25}\,\mathrm{atomes/m^3}\,.}$$

2 Par définition de la température cinétique,

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T$$

où $m = M/\mathcal{N}_\mathrm{A}$ est la masse d'un atome. Comme $R = \mathcal{N}_\mathrm{A} k_\mathrm{B}$,

$$\boxed{u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1{,}4 \cdot 10^3\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}\,.}$$

3 La masse restante m' vaut

$$m' = \frac{Mp'V}{RT'} = 2{,}0\,\mathrm{g}$$

si bien que

$$\boxed{\Delta m = m - m' = 1{,}0\,\mathrm{g}\,.}$$

4 Toujours d'après l'équation d'état, on a dans ce nouvel état

$$pV = \frac{m'}{M} RT'' \qquad \text{donc} \qquad T'' = \frac{MpV}{m'R} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{T'' = \frac{p}{p'} T' = 435\,\mathrm{K}\,.}$$

Exercice 3 : Gaz parfait dans une enceinte

Introduisons pour clarifier la discussion un axe z vertical vers le haut. Dans tous les cas, il faut traduire l'équilibre mécanique du piston. Celui-ci est soumis à
- ▷ son poids $\vec{P} = m\vec{g} = -mg\,\vec{e}_z$;
- ▷ la force de pression exercée par l'air extérieur $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_0 S\,\vec{e}_z$;
- ▷ la force de pression exercée par l'air intérieur qui dépend de l'étape i, $\vec{F}_{\text{int}} = +P_i S\,\vec{e}_z$;
- ▷ éventuellement la force exercée par la masse supplémentaire, égale à son poids $\vec{P}' = -Mg\,\vec{e}_z$.

1 Commençons par déterminer la pression P_1. Comme le piston est en équilibre, alors

$$-mg + (P_1 - P_0)S = 0 \qquad \text{d'où} \qquad P_1 = \frac{mg}{S} + P_0$$

et on déduit de l'équation d'état des gaz parfaits

$$P_1 \times S h_1 = nRT_0 \qquad \text{d'où} \qquad h_1 = \frac{nRT_0}{S\,P_1} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{h_1 = \frac{nRT_0}{mg + SP_0}\,.}$$

2 La condition d'équilibre mécanique du piston s'écrit toujours de la même façon, si bien que

$$P_2 = P_1 = \frac{mg}{S} + P_0\,.$$

Seule change la température, d'où

$$\boxed{h_2 = \frac{nRT}{mg + SP_0}\,.}$$

3 Cette fois le piston doit en plus supporter la masse M ajoutée. La pression P_3 vaut donc

$$P_3 = \frac{(m+M)g}{S} + P_0$$

et la hauteur s'en déduit par le même raisonnement que précédemment,

$$\boxed{h_3 = \frac{nRT}{(m+M)g + SP_0}\,.}$$

4 Toujours de la même façon, on trouve $P_4 = P_3$ et

$$\boxed{h_4 = \frac{nRT_0}{(m+M)g + SP_0}\,.}$$

Exercice 4 : Stockage d'eau chaude

1 Le volume massique moyen de l'eau dans la cuve vaut $v = V/m = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$. À la température T_0, le point représentatif M_1 se trouve dans le domaine de coexistence liquide-gaz. La fraction massique de gaz est donnée par le théorème des moments,

$$x_\mathrm{g} = \frac{v - v_\ell}{v_\mathrm{g} - v_\ell} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$$

avec par lecture graphique le volume massique du liquide $v_\ell = 1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$ et celui du gaz $v_\mathrm{g} = 8{,}0\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$. On en déduit les masses respectives de gaz et de liquide,

$$\boxed{m_\mathrm{g} = x_\mathrm{g} m = 13\,\mathrm{g} \qquad \text{et} \qquad m_\ell = (1 - x_\mathrm{g})m \simeq m\,.}$$

L'eau est presque exclusivement sous forme liquide à cette température.

2 Comme la cuve est indéformable, son volume est constant et donc le volume massique moyen de l'eau dans la cuve est constant aussi. Le point représentatif du système dans le diagramme de Clapeyron figure 4 est donc à la verticale de M_1, plutôt dans le domaine liquide (au vu du diagramme, le situer dans le domaine du fluide supercritique ne serait pas aberrant non plus). En utilisant l'équation d'état donnée pour $V = V_0$, on trouve

$$\boxed{P = P_0 + \frac{\alpha}{\chi_T}(T - T_0) = 2{,}1 \cdot 10^3\,\mathrm{bar}\,.}$$

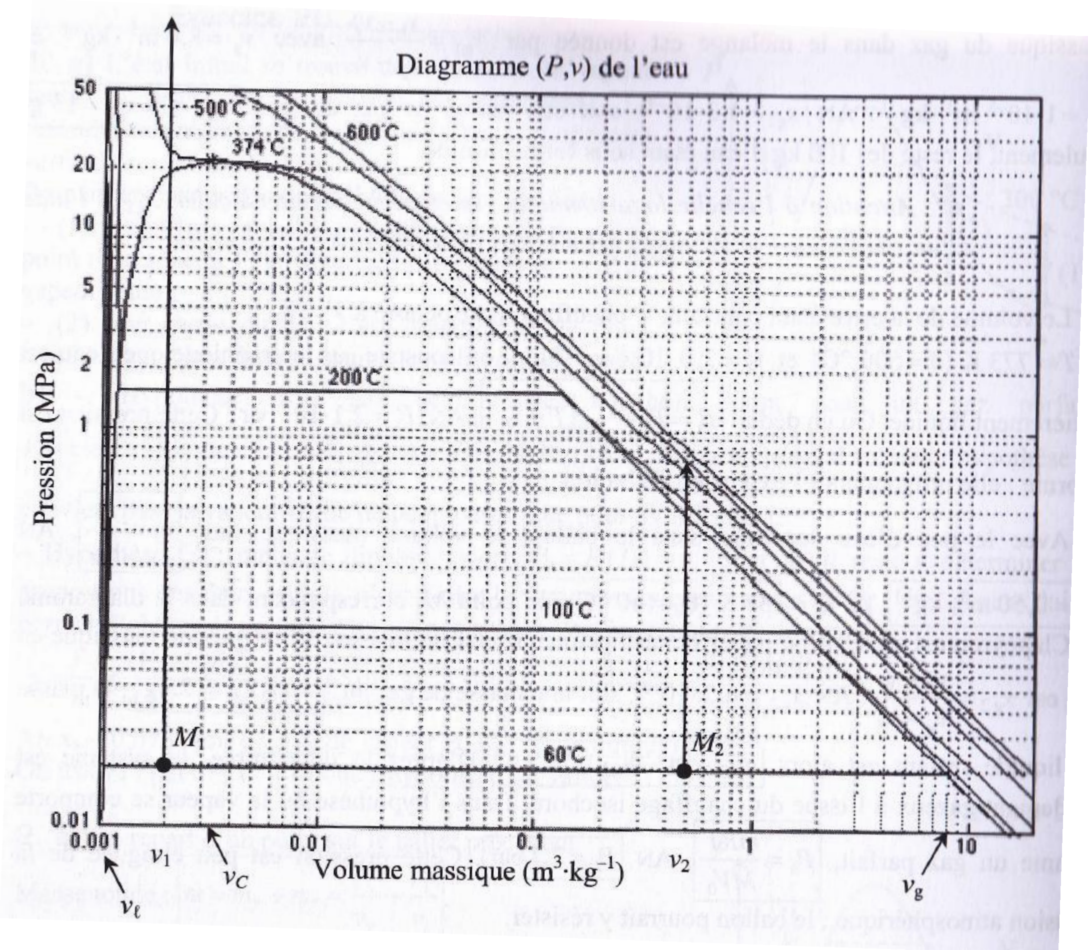


Figure 4 – Diagramme de Clapeyron (P, v) de l'eau. Plusieurs isothermes sont représentées pour des températures allant de 60 à 600 °C. Attention, les échelles sont logarithmiques.

Cette pression est énorme, **la cuve ne pourrait pas y résister et exploserait**.

$\boxed{3}$ On raisonne de même avec un volume massique moyen $v' = V/m' = 0{,}50\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$. Le point représentatif du système est le point à la verticale de M_2 placé sur le diagramme, le système est alors exclusivement gazeux. On peut lire une pression P' de l'ordre de 0,7 MPa, soit environ 7 bar, ce qui est beaucoup plus raisonnable et ne doit pas poser de problème de résistance de la cuve.

> *Ne pas faire trop attention au point M_2, il est bizarrement placé car j'ai modifié l'énoncé de l'exercice par rapport au livre d'où est extrait le diagramme.*
>
> *Une modélisation de la vapeur par un gaz parfait donnerait $P' = mRT/MV_0 = 7{,}1\,\mathrm{bar}$.*

Exercice 5 : Stockage de l'ammoniac

$\boxed{1}$ Les tables donnent la masse volumique ρ_L de la phase liquide, ce qui donne directement le volume massique

$$\boxed{v_L = \frac{1}{\rho_L}\,.}$$

On lit dans la table qu'à 20 °C $\rho_L = 0{,}61\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}} = 6{,}1\cdot 10^2\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ d'où

$$\boxed{v_L = 1{,}6\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}\,.}$$

Pour déterminer le volume massique de la phase gazeuse, partons de l'équation d'état des gaz parfaits,

$$PV = nRT \qquad \text{soit} \qquad PV = \frac{m}{M}RT \qquad \text{donc} \qquad v_G = \frac{V}{m} = \frac{RT}{MP}$$

Comme on s'intéresse à un mélange diphasé de température connue, $P = P_{\text{sat}}(T)$, d'où

$$\boxed{v_{\text{G}} = \frac{RT}{MP_{\text{sat}}(T)}\,.}$$

La table thermodynamique indique qu'à 20 °C $P_{\text{sat}} = 8{,}6 \cdot 10^5\,\text{Pa}$, d'où

$$\boxed{v_{\text{G}} = 1{,}6 \cdot 10^{-1}\,\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\,.}$$

2 Au delà du point critique, les phases liquide et gaz ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase, le fluide supercritique. Parler de masse volumique du liquide n'a donc plus vraiment de sens, et parler de pression de vapeur saturante, qui suppose une coexistence entre liquide et gaz, n'en a plus du tout.

3 Lors d'un échauffement accidentel d'un fluide en équilibre sous deux phases liquide et gaz, le mélange diphasique peut devenir monophasique. Si $v < v_{\text{C}}$ alors la phase formée est liquide, et elle est gazeuse si $v > v_{\text{C}}$. Comme une phase liquide est presque incompressible et que le fluide est contraint à rester dans le volume de la citerne (le mélange évolue donc de façon isochore), la pression à l'intérieur de la citerne peut énormément augmenter et conduire à une explosion. Au contraire, si la phase obtenue est gazeuse, l'augmentation de pression est bien moindre.

4 D'après les considérations précédentes le volume massique v doit être tel que

$$v > v_{\text{C}} \qquad \text{donc} \qquad \frac{V_{\text{cit}}}{m_{\text{max}}} = v_{\text{C}}$$

ce qui donne

$$\boxed{m_{\text{max}} = \frac{V_{\text{cit}}}{v_{\text{C}}}\,.}$$

En calculant $v_{\text{C}} = 1/\rho_{\text{C}} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, on en déduit

$$\boxed{m_{\text{max}} = 9{,}6 \cdot 10^3\,\text{kg}\,.}$$

5 L'ammoniac se trouve uniquement en phase gazeuse lorsque $v > v_{\text{G}}$, soit

$$\boxed{m < \frac{V_{\text{cit}}}{v_{\text{G}}} = 2{,}4 \cdot 10^2\,\text{kg}\,.}$$

6 La fraction massique en ammoniac se détermine à partir du théorème des moments,

$$x_{\text{L}} = \frac{v_{\text{G}} - v}{v_{\text{G}} - v_L} = 0{,}89 \qquad \text{avec} \qquad v = \frac{V_{\text{cit}}}{m}\,.$$

On en déduit alors

$$\boxed{m_{\text{L}} = x_{\text{L}}\, m = 1{,}7 \cdot 10^3\,\text{kg}\,.}$$

> *L'expression du théorème des moments doit être connue « à peu près », et surtout retrouvée à partir d'un test de vraisemblance : $x_{\text{L}} = 1$ lorsque $v = v_{\text{L}}$ et $x_{\text{L}} = 0$ lorsque $v = v_{\text{G}}$.*

Résolution de problème

Exercice 6 : Atmosphère de Titan [oral CCP]

Correction à rédiger.

Idée : comparer la vitesse de libération (cf. cours sur les forces centrales) à la vitesse quadratique moyenne.