

Exercice 1 : Equilibre liquide-vapeur

Données et hypothèses d'étude :

- Constante des gaz parfaits: $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- Pression de vapeur saturante de l'eau à la température $T= 373\text{K}$: $P_s = 1,00\text{bar}$
- Masse molaire de l'eau : $M_{\text{eau}} = 18\text{g.mol}^{-1}$.
- La vapeur d'eau sèche et saturante sera considérée comme un gaz parfait.

On considère une enceinte diatherme de volume $V=50\text{L}$ dans laquelle on va introduire de l'eau. L'ensemble est maintenu sous la pression atmosphérique à la température $T=373\text{K}$.

- 1) Dans l'enceinte, en cas de système diphasé, on pourra négliger le volume de d'eau liquide devant le volume de la vapeur d'eau , expliquer.
- 2) L'enceinte est initialement vide. Déterminer la masse maximale m_{max} d'eau que l'on peut introduire pour que l'eau soit entièrement sous forme vapeur. On donnera son expression en fonction de M_{eau} , R , T , V et P_s . Faire l'application numérique.
- 3) On introduit une masse $m > m_{\text{max}}$. Déterminer la fraction massique x_v de l'eau sous forme vapeur en fonction de M_{eau} , m , R , T , V et P_s ?

Solution :

1) A 373K : la masse volumique de l'eau liquide est de $\rho_{\text{liq}}=1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ce qui donne un volume massique $u_{\text{liq}}=10^{-3} \text{ m}^3 . \text{kg}^{-1}$. le volume massique de l'eau vapeur est $u_{\text{vap}}=\frac{RT}{P M_{\text{eau}}}=\frac{8,314 \times 373}{10^5 \times 18 \cdot 10^{-3}}=1,7 \text{ m}^3 . \text{kg}^{-1}$. $u_{\text{liq}} \ll u_{\text{vap}}$ ainsi pour une masse donnée le volume de la vapeur sera bcq plus important que le volume de l'eau .

2) La masse m_{max} correspond au cas où on a atteint la pression de vapeur saturante soit : $P_s V = \frac{m_{\text{max}}}{M_{\text{eau}}} RT$ d'où :

$$m_{\text{max}} = \frac{P_s V M}{RT} = \frac{10^5 \times 50 \cdot 10^{-3} \times 18 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 373} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} = 29 \text{ g} .$$

3) On est dans le cas d'un équilibre liquide vapeur , la pression est P_s , la vapeur de masse m_v se comporte comme un gaz parfait : $P_s V = \frac{m_v}{M} RT$, on s'aperçoit que $m_v = m_{\text{max}}$. On déduit la fraction massique de vapeur :

$$x_v = \frac{m_{\text{max}}}{m} = \frac{P_s V M}{m RT} .$$

Exercice 2 : Transformation isochore d'un gaz au contact d'un thermostat

Une mole d'hélium (gaz parfait monoatomique) est enfermée dans un cylindre dont les parois sont diathermes. Le cylindre est plongé dans un thermostat à la température $T_{th} = 273K$.

1) Le gaz étant initialement à la température $T_i = 300K$, on le laisse refroidir à volume constant. Calculer la variation d'entropie du gaz, du thermostat, ainsi que l'entropie de création entre l'état initial et l'état final.

2) On part de l'état d'équilibre précédent, le cylindre étant toujours plongé dans le thermostat à la température $T_{th} = 273K$. On réduit le volume du gaz de moitié de façon réversible. Quelle type de transformation subit le gaz ? Calculer la variation d'entropie du gaz, du thermostat, et l'entropie de création entre l'état initial et l'état final.

Expression admise : la variation d'entropie de n moles de gaz parfait passant des paramètres d'état (V_i, T_i) au paramètres d'état (V_f, T_f) est : $\Delta S = n C_{vm} \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$

Solution

1) Variation d'entropie d'une mole de gaz parfait : $C_{vm} = \frac{3}{2} R$ car le gaz est monoatomique d'où :

$$\Delta S_{gaz} = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_{th}}{T_i} = -1,18 J.K^{-1}$$

Variation d'entropie du thermostat : $\Delta S_{Th} = \frac{Q_{Th}}{T_{Th}}$ or le gaz et le thermostat constitue un système thermiquement isolé

donc $Q_{Th} = -Q_{gaz}$ d'où $\Delta S_{Th} = \frac{-Q_{gaz}}{T_{th}}$. La transformation est à volume constant donc $Q_{gaz} = \Delta U_{gaz} = \frac{3}{2} R(T_{th} - T_i)$

$$\text{d'où } \Delta S_{Th} = \frac{-3R(T_{th} - T_i)}{2 T_{th}} = 1,23 J.K^{-1}$$

Entropie de création : Le système {gaz + thermostat} est thermiquement isolé donc $S_{création} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{Th}$ donc

$$S_{création} = -1,18 + 1,23 = 0,05 J.K^{-1} \quad S_{création} > 0 \quad \text{on vérifie l'irréversibilité de la transformation.}$$

2) Variation d'entropie du gaz subissant une transformation isotherme réversible:

$$\Delta S_{gaz} = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln 2 = -5,8 J.K^{-1}$$

Variation d'entropie du thermostat : $\Delta S_{Th} = \frac{-Q_{gaz}}{T_{th}}$ or $\Delta U_{gaz} = W_{gaz} + Q_{gaz} = 0$ donc $-Q_{gaz} = W_{gaz}$. Or

$\delta W_{gaz} = -P dV = -\frac{nRT_{th}}{V} dV$ d'où après intégration: $W_{gaz} = -nRT_{th} \ln \frac{V_f}{V_i}$ d'où

$$\Delta S_{th} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln 2 = 5,8 J.K^{-1}$$

Entropie de création : $S_{création} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{Th}$ d'où $S_{création} = 0$ on vérifie la réversibilité de la transformation.