

THERMODYNAMIQUE**Correction TD2 - Gaz parfait - Diagrammes**

Dans ces exercices, l'air est assimilé à un gaz parfait.

Exercice 1 : Un pneu sans chambre, de volume supposé constant, est gonflé à froid, à la température $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$, sous la pression $P_1 = 2,1$ bar. Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche une pression $P_2 = 2,3$ bar ; quelle est alors sa température ?

$$V = \text{cste et } PV = nRT \rightarrow P/T = \text{cste} \rightarrow P_1/T_1 = P_2/T_2 \rightarrow T_2 = T_1 \times P_2/P_1$$

$$T_2 = (\theta_1 + 273) \times P_2/P_1 = (20 + 273) \times 2,3/2,1 = 320,9 \text{ K}$$

$$\theta_2 = T_2 - 273 = 47,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

Exercice 2 : Une bouteille d'acier, munie d'un détendeur, contient dans un volume $V_i = 60$ L, de l'air comprimé sous $P_i = 15$ bar. En ouvrant le détendeur à la pression atmosphérique, quel volume d'air peut-on extraire à température constante ?

La bouteille d'acier est indéformable, donc même « vide » il y a de l'air dedans !

Donc les n moles d'air contenues dans la bouteille passe de l'état P_i, V_i, T à

l'état $P_{\text{atm}}, V_i + V_{\text{ext}}, T$. On cherche V_{ext} .

$$T = \text{cste et } PV = nRT \rightarrow PV = \text{cste} \rightarrow P_i V_i = P_{\text{atm}}(V_i + V_{\text{ext}})$$

$$V_{\text{ext}} = P_i V_i / P_{\text{atm}} - V_i = V_i (P_i / P_{\text{atm}} - 1)$$

$$V_{\text{ext}} = 60(15/1 - 1) = 60 \times 14 = 840 \text{ L}$$

Exercice 3 : Un pneu de volume $V_1 = 50$ L est gonflé au moyen d'air comprimé contenu dans une bouteille de volume $V_0 = 80$ L sous $P_0 = 15$ bar. Si la pression initiale dans le pneu est nulle et la pression finale $P_1 = 2,6$ bar, déterminer la pression P dans la bouteille à la fin du gonflage d'un pneu, puis le nombre de pneus que l'on peut gonfler, l'opération se passant à température constante.

Soit n_0 le nombre de moles initial dans la bouteille. A chaque gonflage, la bouteille perd un nombre n_1 de moles qui se retrouvent dans le pneu gonflé. Mais le volume de la bouteille est inchangé.

$$\text{On a donc } P_0 V_0 = n_0 RT$$

$$\text{et après gonflage d'un pneu : } P V_0 = (n_0 - n_1) RT \text{ et } P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$\rightarrow PV_0 = n_0RT - n_1RT = P_0V_0 - P_1V_1 \rightarrow P = P_0 - P_1V_1/V_0$$

$$\text{A.N. } P = 15 - 2,6 \times 50/80 = \mathbf{13,4 \text{ bar}}$$

Soit **a** le nombre de pneus que l'on peut gonfler. Chaque gonflage fait diminuer la pression dans la bouteille de $P_1V_1/V_0 = 1,6$ bar. Il faut que la pression dans la bouteille soit au moins égale à la pression du dernier pneu gonflé.

$$P_0 - a \cdot P_1V_1/V_0 \geq P_1 \rightarrow a \leq (P_0 - P_1)V_0/(P_1V_1) = (V_0/V_1)(P_0/P_1 - 1)$$

$$\text{A.N. } a \leq (80/50)(15/2,6 - 1) = 7,6 \rightarrow \mathbf{a = 7 \text{ pneus}}$$

Exercice 4 : Trois récipients contiennent respectivement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les conditions suivantes :

H₂ : 2,25 L ; 250 mmHg ; 20°C

O₂ : 5,50 L ; 250 mmHg ; 20°C

N₂ : 1,40 L ; 760 mmHg ; 0°C.

1. Calculer la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.
2. On mélange ces gaz dans le même récipient de volume 18,5 L à la température de 0°C ; on suppose le mélange idéal. Calculer pour chaque gaz sa fraction massique, sa fraction molaire et sa pression partielle.

Masses molaires atomiques : M(H) = 1 g.mol⁻¹ ; M(O) = 16 g.mol⁻¹ ; M(N) = 14 g.mol⁻¹

$$1. m = n \times M = \frac{PV}{RT} M$$

Sachant que 760 mmHg = 1 atm = 1,013.10⁵ Pa :

$$m(\text{H}_2) = \frac{250}{760} \times \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 2,25 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (273+20)} \times 2 = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ g} = \mathbf{62 \text{ mg}}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{250}{760} \times \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 5,50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (273+20)} \times 32 = \mathbf{2,4 \text{ g}}$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{760}{760} \times \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 1,40 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (273+0)} \times 28 = \mathbf{1,7 \text{ g}}$$

$$2. \text{ Fraction massique : } y_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{6,2 \cdot 10^{-2}}{6,2 \cdot 10^{-2} + 2,4 + 1,7} = \frac{6,2 \cdot 10^{-2}}{4,162} = 0,015 = \mathbf{1,5\%}$$

$$y(\text{O}_2) = \frac{2,4}{4,162} = 0,58 = \mathbf{58\%}$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{1,7}{4,162} = 0,41 = \mathbf{41\%}$$

On constate que 1,5 + 58 + 41 > 100%, ceci est dû aux arrondis qui ont été faits au 1. Il aurait sans doute fallu garder 3 chiffres significatifs.

Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

$$n(\text{H}_2) = \frac{6,2 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,031 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{2,4}{32} = 0,075 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{1,7}{28} = 0,0607 \text{ mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} n(\text{H}_2) \\ n(\text{O}_2) \\ n(\text{N}_2) \end{array} \right\} \sum n_i = 0,1667 \text{ mol}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{0,031}{0,1667} = \mathbf{18,6\%}$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{0,075}{0,1667} = \mathbf{45\%}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{0,0607}{0,1667} = \mathbf{36\%}$$

$$\text{Pression partielle : } P_i = x_i \cdot P = x_i \times \frac{\sum n_i RT}{V} = x_i \times \frac{0,1667 \times 8,314 \times 273}{18,5 \cdot 10^{-3}} = x_i \times 20452 \text{ Pa}$$

$$\mathbf{P(\text{H}_2) = 3,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}}$$

$$\mathbf{P(\text{O}_2) = 9,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}}$$

$$\mathbf{P(\text{N}_2) = 7,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}}$$

Exercice 5 : L'air à la pression atmosphérique est constitué essentiellement de 79% d'azote, 20,9% de dioxygène et de 0,03% de gaz carbonique.

1. Calculer les pressions partielles de chaque gaz supposé parfait pour l'air à la pression atmosphérique.

Les % donnés sont des fractions moléculaires ou molaires ou volumiques, c'est équivalent : 1 mole de gaz occupe un volume de 22,4 L dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Pression partielle : $P_i = x_i \cdot P = x_i \cdot P_{\text{atm}}$ avec $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$

$$\mathbf{P(\text{N}_2) = 0,79 \text{ atm}}$$

$$\mathbf{P(\text{O}_2) = 0,209 \text{ atm}}$$

$$\mathbf{P(\text{CO}_2) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}}$$

2. L'organisme admet jusqu'à 0,02 atm de pression partielle en CO_2 . Jusqu'à quelle profondeur d'eau pourrait plonger théoriquement un plongeur muni d'une bouteille d'air ?

L'air de la bouteille (indéformable) reste à la pression à laquelle il a été enfermé.

Par contre grâce au détendeur, le plongeur va respirer l'air à la pression de la profondeur (P_{profond}). D'autre part la fraction molaire en CO_2 est inchangée.

$$P(\text{CO}_2) = 0,02 \text{ atm} \rightarrow P_{\text{profond}} = \frac{P(\text{CO}_2)}{x(\text{CO}_2)} = \frac{0,02}{0,03 \cdot 10^{-2}} = 66,7 \text{ atm}$$

Cette pression est atteinte à la profondeur h .

$$P_{\text{profond}} = P_{\text{atm}} + \rho g h \text{ d'où } h = \frac{P_{\text{profond}} - P_{\text{atm}}}{\rho g} = \frac{66,7 - 1}{10^3 \times 9,81} \cdot 10^5 = \mathbf{670 \text{ m}}$$

3. En réalité si la pression partielle en dioxygène est supérieure à 2 atm, il y a des risques de troubles graves. Quelle est en fait la profondeur maximale possible ?

$$P(\text{O}_2) = 2 \text{ atm} \rightarrow P = \frac{P(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{2}{0,209} = 9,57 \text{ atm}$$

$$h = \frac{9,57 - 1}{10^3 \times 9,81} \cdot 10^5 = 87 \text{ m}$$

Exercice 6 : On rappelle l'équation fondamentale de la statique des fluides : $dP = -\rho g dz$, où $0z$ est un axe vertical ascendant. On peut considérer que dans une zone de l'atmosphère terrestre d'environ 10 km d'épaisseur ($0 \leq z \leq 10 \text{ km}$), la température décroît avec l'altitude z selon une loi affine : $T(z) = T_0(1 - kz)$, où T_0 et k sont des constantes positives. L'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire M . On note, P_0 , T_0 la pression et la température au sol ($z = 0$).

1. Exprimer, à l'altitude z , la masse volumique de l'air $\rho(z)$.

$\rho = \frac{m}{V}$ où m est la masse de n moles et V le volume de n moles.

$$\rho(z) = \frac{n \times M}{V(z)} \text{ et } P(z)V(z) = nRT(z) \text{ donnent } P(z) \frac{n \times M}{\rho(z)} = nRT(z) \text{ d'où } \rho(z) = \frac{MP(z)}{RT(z)}$$

2. Insérer l'expression trouvée dans l'équation de la statique des fluides et intégrer afin de trouver la pression en fonction de l'altitude.

On posera $\alpha = \frac{Mg}{kRT_0}$, où $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$dP(z) = -\rho(z)g dz \text{ devient } dP(z) = -\frac{MP(z)}{RT(z)}g dz = -\frac{Mg}{RT_0} \frac{P(z)}{1-kz} dz$$

$$\int_{P_0}^{P(z)} \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \int_0^z \frac{1}{1-kz} dz \Rightarrow [\text{Ln}P]_{P_0}^{P(z)} = -\frac{Mg}{RT_0} \left[\frac{\text{Ln}(1-kz)}{-k} \right]_0^z$$

$$\text{Ln} \frac{P(z)}{P_0} = \alpha \text{Ln}(1-kz) = \text{Ln}((1-kz)^\alpha) \rightarrow \frac{P(z)}{P_0} = (1-kz)^\alpha \rightarrow P(z) = P_0(1-kz)^\alpha$$

3. Calculer la pression dans une station de sport d'hiver, à $z = 1500 \text{ m}$. On donne $M = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T_0 = 293 \text{ K}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$; $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$

$$\alpha = \frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,31 \times 293 \times 2,2 \cdot 10^{-5}} = 5,3$$

$$P(z = 1500 \text{ m}) = 10^5 (1 - 2,2 \cdot 10^{-5} \times 1500)^{5,3} = 0,84 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

4. En déduire qualitativement comment varie la température d'ébullition de l'eau avec l'altitude et préciser l'intérêt de l'autocuiseur.

La pression diminue avec l'altitude. Si on considère de l'eau en ébullition à $z = 0$, elle se trouve sur la courbe de vaporisation sur le diagramme (P,T), au fur et à mesure que l'eau bouillante gagne en altitude, la température d'ébullition diminue, comme la pression.

La température peut devenir insuffisante pour la cuisson des aliments. L'intérêt de l'autocuiseur est d'élever à la fois la température et la pression. L'eau peut bouillir à plus de 100°C !

Exercice 7 : Un gaz parfait, dont la température initiale est de 340 K, est chauffé à pression constante. Son volume ayant augmenté de 14%, calculer la température finale.

$PV = nRT$, si $n = \text{cste}$ (sauf mention contraire, c'est toujours le cas) et si $P = \text{cste}$, alors $T/V = \text{cste} \rightarrow$ si le volume a augmenté de 14%, alors la température a augmenté dans mêmes proportions, soit de 14 %. Donc $T_f = 340 + 14 \times 340/100 = 1,14 \times 340 = \mathbf{388 \text{ K}}$
Ou $T/V = \text{cste} \rightarrow T_f = T_i \times V_f/V_i = 1,14 \times T_i$

Exercice 8 : Une bulle d'air remonte du fond d'un lac, où la pression est de 3,03 atm, à la surface où la pression est de 1 atm. La température au fond du lac est de 7°C, et de 27°C à la surface. Quel est le rapport des volumes de la bulle, au fond du lac et à la surface du lac ?

fond = indice f ; surface = indice s

$$\frac{PV}{T} = \text{cste} \rightarrow \frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_s V_s}{T_s} \rightarrow \frac{V_f}{V_s} = \frac{P_s T_f}{P_f T_s} \rightarrow \frac{V_f}{V_s} = \frac{1 \times 280}{3,03 \times 300} = \mathbf{0,31}$$

Exercice 9 : 255 mg de néon (Ne, $M = 20,2 \text{ g.mol}^{-1}$) occupent 3 L à 122 K. Quelle est la pression dans le gaz ?

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \frac{0,255 \times 8,31 \times 122}{20,2 \times 3 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{4,27 \cdot 10^3 \text{ Pa}}$$

Exercice 10 : Dans un récipient de 22,4 L à 273,15 K, on introduit une mole d'azote (N_2) et deux moles d'hydrogène (H_2).

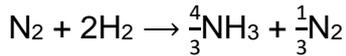
a) Calculer les fractions molaires de chaque constituant, leurs pressions partielles et la pression totale de ce mélange initial.

$$x(\text{N}_2) = \frac{1}{3} \text{ et } x(\text{H}_2) = \frac{2}{3}$$

une mole de n'importe quel gaz occupe 22,4 L dans les conditions normales de température (0°C) et de pression (1 atm) (CNTP)

Donc $p(\text{N}_2) = 1 \text{ atm}$ et $p(\text{H}_2) = 2 \text{ atm} \rightarrow$ pression totale = **3 atm**

b) A température constante, tout l'hydrogène réagit avec la quantité nécessaire d'azote pour former NH_3 . Calculer les pressions partielles et la pression totale du mélange final.



$p(\text{NH}_3) = \frac{4}{3} \text{ atm}$ et $p(\text{N}_2) = \frac{1}{3} \text{ atm} \rightarrow$ pression totale = $\frac{5}{3} \text{ atm}$

Exercice 11 : Un gaz parfait occupe un volume de 4 L sous 2 atm à 300 K. À volume constant, le gaz est chauffé jusqu'à doubler sa pression. Puis, à température constante, le volume est réduit de moitié. Toutes les transformations sont réversibles.

a) Tracer ces transformations dans un diagramme (P; V), puis dans un diagramme (T; P).

b) Comment ramener le gaz dans son état initial, par deux transformations successives isobares et/ou isothermes ? Représenter ces transformations sur les deux diagrammes.

c) Calculer la température de la première transformation isotherme.

d) Calculer la valeur maximale atteinte par la pression.

Solution :

a) Remplissons un tableau pour caractériser chaque état :

Les couleurs indiquent l'ordre de résolution : D'abord, Ensuite, Finalement.

	P (atm)	V (L)	T (K)
Etat (1)	$P_1 = 2$	$V_1 = 4$	$T_1 = 300$
Etat (2)	$P_2 = 2 \times P_1 = 4$	$V_2 = V_1 = 4$	$P_2 V_2 = nRT_2$ $\Rightarrow 2P_1 V_1 = nRT_2$ $\Rightarrow 2nRT_1 = nRT_2$ $\Rightarrow 2T_1 = T_2$ $\Rightarrow T_2 = 600$
Etat (3)	(2) \rightarrow (3) isotherme donc $PV = \text{cste}$ $\Rightarrow P_2 V_2 = P_3 V_3$ $\Rightarrow P_3 = P_2 \frac{V_2}{V_3}$ $\Rightarrow P_3 = 4 \times \frac{4}{2} = 8$	$V_3 = \frac{V_2}{2} = \frac{4}{2} = 2$	$T_3 = T_2 = 600$

Diagramme (P,V) :

(1) → (2) isochore : $V = \text{cste}$: droite verticale

(2) → (3) isotherme : $P = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cste}}{V}$: branche d'hyperbole.

Diagramme (T,P) :

(1) → (2) isochore : $nRT = PV \Rightarrow T = \frac{V}{nR} \cdot P$: droite de pente $\frac{V}{nR}$

(2) → (3) isotherme : $T = \text{cste}$: droite horizontale

b) Pour ramener le gaz dans son état initial en respectant les consignes, il n'y a qu'une solution : une compression isobare jusqu'à la température 300 K, puis une détente isotherme jusqu'au volume 4 L.

Calculons le volume atteint à la fin de la 1^{ère} compression (état 4) :

Etat (4)	$P_4 = P_3 = 8$	$\Rightarrow nR \frac{T_4}{V_4} = nR \frac{T_3}{V_3}$ $\Rightarrow \frac{V_4}{T_4} = \frac{V_3}{T_3}$ $V_4 = V_3 \frac{T_4}{T_3} = 2 \times \frac{300}{600} = 1$	$T_4 = 300$
----------	-----------------	--	-------------

Diagramme (P,V) :

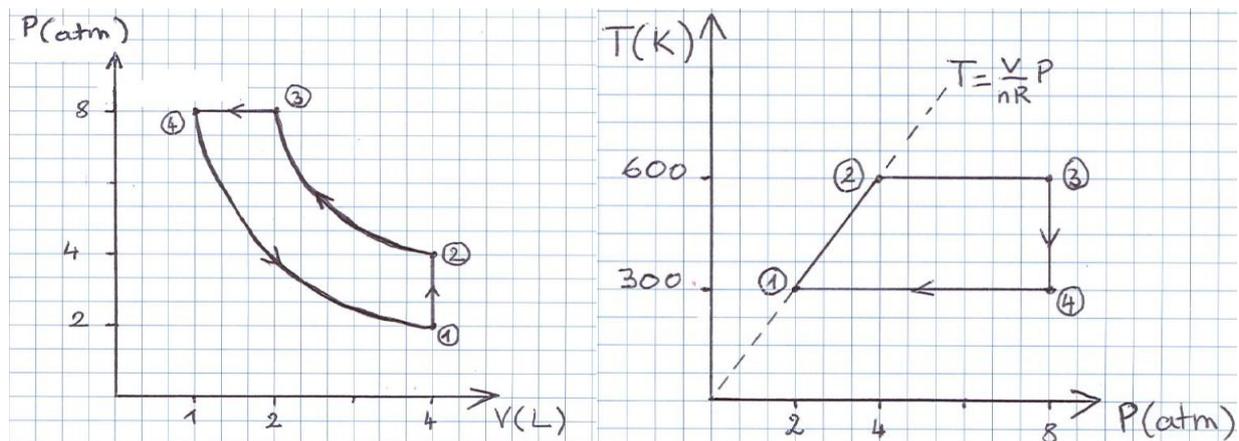
(3) → (4) isobare : $P = \text{cste}$: droite horizontale

(4) → (1) isotherme : $P = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cste}}{V}$: branche d'hyperbole.

Diagramme (T,P) :

(3) → (4) isobare : $P = \text{cste}$: droite verticale

(4) → (1) isotherme : $T = \text{cste}$: droite horizontale.



c) On l'a calculée au a) : $T_2 = 600 \text{ K}$

d) On l'a calculée au a) : $P_3 = 8 \text{ atm}$

Exercice 12 : Représenter dans un diagramme (T; V) les transformations réversibles suivantes d'une mole de gaz parfait :

a) à partir d'un état 1 ($T_1; V_1$), la pression est doublée à volume constant (état 2) ;

b) à partir de l'état 2, le volume est réduit de manière isobare jusqu'au volume $V_1/4$ (état 3).

Caractériser les états d'équilibre 2 et 3 en fonction de T_1 et V_1 . Comment est-il possible de revenir à l'état 1 par une ou plusieurs transformations différentes des précédentes de type isotherme, isobare ou isochore ?

Solution :

Diagramme (T,V) :

(1) → (2) isochore : : $V = \text{cste}$: droite verticale

(2) → (3) isobare : $P = \text{cste}$. Droite d'équation : $T = \frac{P}{nR} \cdot V$ (pente = $\frac{P}{nR}$)

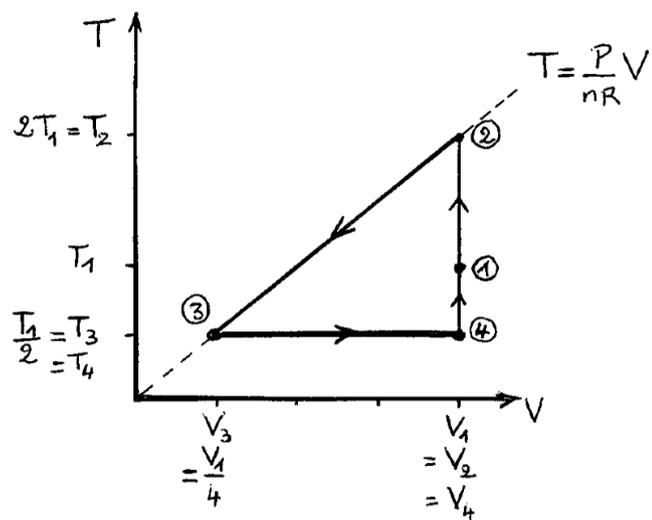
Les couleurs indiquent l'ordre de résolution : D'abord, Ensuite, Finalement.

Etat (1)	P_1	V_1	T_1
Etat (2)	$P_2 = 2P_1 = 2 \frac{nRT_1}{V_1}$ or $n = 1$ d'où $P_2 = \frac{2RT_1}{V_1}$	$V_2 = V_1$	$P_2V_2 = nRT_2$ $\Rightarrow 2P_1V_1 = nRT_2$ $\Rightarrow 2nRT_1 = nRT_2$ $\Rightarrow T_2 = 2T_1$
Etat (3)	$P_3 = P_2 = 2P_1$ d'où $P_3 = \frac{2RT_1}{V_1}$	$V_3 = \frac{V_1}{4}$	$P_3V_3 = nRT_3$ $\Rightarrow P_2 \frac{V_1}{4} = nRT_3$ $\Rightarrow P_2 \frac{V_2}{4} = nRT_3$ $\Rightarrow nRT_2 \frac{1}{4} = nRT_3$ $\Rightarrow T_3 = \frac{T_2}{4} = \frac{T_1}{2}$

Pour revenir à l'état 1, on peut faire une transformation isotherme à T_3 de l'état (3) à un état (4) où le volume du gaz est réduit jusqu'à V_1 . Puis on termine le cycle par une transformation isochore à V_1 qui ramène le gaz à T_1 et donc à P_1 (état (1)).

Voir diagramme ci-dessous.

Etat (4)	$P_4 = \frac{RT_4}{V_1} = \frac{RT_1}{2V_1} = \frac{P_1}{2}$	$V_4 = V_1$	$T_4 = T_3$
----------	--	-------------	-------------



Une autre possibilité est de faire d'abord l'isochore à V_3 jusqu'à T_1 , puis l'isotherme jusqu'à V_1 .