Colles
corrigées et commentées

BCPST 1

Physique Chimie

*S'entraîner aux concours dès la **Sup***

Justine Coïs
Rémi Dejean de La Bâtie

ellipses

Chapitre I

Énergie : conversions et transferts

I.1. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système

Point sur le programme : les « savoir-faire »

- Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique d'un système thermodynamique.
- Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité.
- Associer qualitativement la température et la pression aux propriétés physiques du système à l'échelle microscopique.
- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait, l'expression de la capacité thermique à volume constant étant fournie.
- Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable en fonction de sa température.
- Analyser un diagramme de phases expérimental (P, T).
- Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (P, T) et (P, v).

• *Exercices de khôlles*

Sujet n°1 : Loi des gaz parfaits

Questions

1. Calculer le volume molaire V_m d'un gaz parfait à la pression atmosphérique :
   a) à 0°C
   b) à 25°C
2. À partir de votre expérience, déterminer :
   a) le volume molaire de l'eau à l'état liquide, à température et à pression ambiante.
   b) déterminer de la même manière la quantité de matière n_0 d'eau liquide contenue dans un volume V_0 = 1 L.
   c) calculer la valeur de la concentration molaire $C_0 = \frac{n_0}{V_0}$.

Données :

- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse molaire de l'eau : $M(H_2O)$ = 18 g·mol^{-1}.

Corrigé

1. Nous choisissons la pression $p_0 = 10^5$ Pa.
   a) À 0°C, T = 273 K. La loi des gaz parfaits $pV = nRT$ nous donne :

$$V = \frac{nRT}{p_0} \text{ or } \frac{V}{n} = V_m = \frac{RT}{p_0}$$

Application numérique :

$$V_m = \frac{8{,}314 \times 273}{10^5} = 2{,}24 \times 10^{-2}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$V_m = 22{,}4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) En appliquant la même formule à T = 298 K (25°C), on trouve :

$$V_m = 24{,}5\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque

Ces valeurs sont à connaître. Nous retenons qu'elles sont indépendantes de la nature du gaz.

2. a) Nous commençons par écrire une relation littérale entre le volume molaire et les données physico-chimiques de l'eau liquide. Nous connaissons la masse volumique de $H_2O_{(l)}$: $\rho = \frac{m}{V} = 1000\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ environ.

La masse m et la quantité de matière n sont reliées par la relation : $m = n \times M(H_2O)$. Nous en déduisons l'expression du volume molaire $V_\text{m} = \frac{V}{n}$:

$$V_\text{m} = \frac{m}{n} \times \frac{1}{\rho} = \frac{M(H_2O)}{\rho}$$

Application numérique :

$$V_\text{m} = \frac{18 \times 10^{-3}}{10^3} = 18 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque

Le volume d'une mole d'eau liquide est d'environ 18 cm^3 ou 18 mL. Nous vous conseillons de connaître cette valeur. Son ordre de grandeur est caractéristique d'une phase condensée. Toujours en ordre de grandeur, ce volume de la phase condensée est 1000 fois plus petit que celui de la phase gazeuse (24 $L \cdot mol^{-1}$).

b) La masse d'un litre d'eau liquide est environ $m_0 = 1000$ g. La quantité de matière correspondante est :

$$n_0 = \frac{m_0}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18} = 55{,}5\ \text{mol.}$$

c) La concentration C_0 demandée est donc : $C_0 = \frac{n_0}{V_0}$.

Application numérique :

$$C_0 = 55{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque

Nous observons que cette valeur est supérieure d'au moins un ordre de grandeur aux concentrations molaires rencontrées usuellement en chimie et dans les systèmes biologiques pour les constituants (solutés, etc.) autres que l'eau. L'eau est bien ultra-majoritaire.

Sujet n°2 : Capacité thermique du verre

On donne la capacité thermique (ou calorifique) massique de l'eau : c_{eau} = 4,18 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$.
On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante.

Questions

1. Quelle est la fonction d'état à utiliser dans ce cas ?

Questions

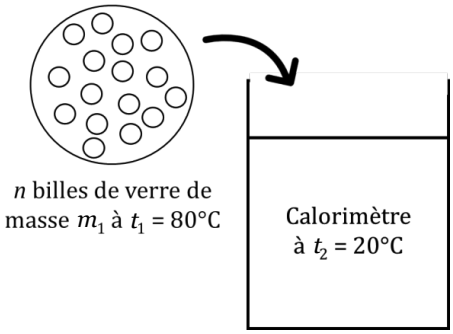
1. Quelle est la fonction d'état à utiliser dans ce cas ?

On place n = 40 petites billes de verre identiques dans un four maintenant une température t_1 = 80°C. Chaque petite bille a un diamètre δ = 1 cm. La densité du verre est d = 2,5. On plonge ces petites billes dans un calorimètre de masse équivalente en eau $m_{éq}$ = 20 g dans lequel on a placé initialement une masse M = 100 g d'eau à t_2 = 20°C. On néglige toute fuite thermique. La température du mélange à l'équilibre est $t_{éq}$ = 25°C.

2. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique de la capacité thermique massique du verre, que l'on notera c_{verre}. On rappelle que la masse volumique de l'eau est ρ_{eau} =1000 kg·m^{-3}.

Corrigé

Schéma de l'expérience :



1. L'expérience est réalisée à pression constante. La fonction d'état à utiliser est l'enthalpie H. En effet, nous savons que pour une transformation à pression constante, la variation d'enthalpie du système $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$ est égale au transfert thermique Q :

$$\boxed{\Delta H = Q \text{ à pression constante}}$$

2. Nous définissons le système Σ, il est constitué de deux sous-systèmes :

   - Le sous-système Σ_1 constitué de n billes de verre ;
   - Le sous-système Σ_2 constitué du calorimètre et de la masse M d'eau qu'il contient.

L'état final est l'état d'équilibre à $t_{éq}$ = 25°C.
Nous appliquons le premier principe de la thermodynamique au système Σ :

$$\Delta H = Q \textbf{ (1)}$$

Comme les fuites thermiques sont négligées, on a Q = 0.

Par conséquent, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = 0 \textbf{ (2)}$$

Nous utilisons ensuite l'extensivité de la fonction enthalpie H :

$$H = H_1 + H_2$$

Où H_1 et H_2 représentent les enthalpies des sous-systèmes Σ_1 et Σ_2. Pour la transformation étudiée, on a ainsi :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \textbf{ (3)}$$

Les relations **(2)** et **(3)** nous donne donc :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \ \textbf{(4)}$$

Nous exprimons ΔH_1 et ΔH_2 à l'aide des capacités thermiques :

$$\Delta H_1 = m_1 c_{verre} \Delta T_1 \ \textbf{(5)}$$
$$\Delta H_2 = (M + m_{éq}) c_{eau} \Delta T_2 \ \textbf{(6)}$$

avec $\Delta T_1 = t_{éq} - t_1$ et $\Delta T_2 = t_{éq} - t_2$.

La masse m_1 des n billes de verre s'écrit : $m_1 = n m_0$ où m_0 est la masse d'une bille, avec $m_0 = \rho_{verre} V_0$, V_0 étant le volume d'une bille de verre ($V_0 = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}\delta^3$).
La densité d du verre est : $d = \frac{\rho_{\text{verre}}}{\rho_{\text{eau}}}$ ou encore $\rho_{\text{verre}} = d\rho_{\text{eau}}$.

L'expression de ΔH_1 est ainsi :

$$\Delta H_1 = n d \rho_{\text{eau}} \frac{\pi}{6} \delta^3 c_{\text{verre}} (t_{éq} - t_1) \ \textbf{(7)}$$

À partir des relations **(4)**, **(6)** et **(7)**, nous obtenons :

$$n d \rho_{\text{eau}} \frac{\pi}{6} \delta^3 c_{\text{verre}} (t_{éq} - t_1) + (M + m_{éq}) c_{\text{eau}} (t_{éq} - t_2) = 0 \ \textbf{(8)}$$

Nous en déduisons que :

$$n d \rho_{\text{eau}} \frac{\pi}{6} \delta^3 c_{\text{verre}} (t_1 - t_{éq}) = (M + m_{éq}) c_{\text{eau}} (t_{éq} - t_2)$$

Puis :

$$c_{\text{verre}} = \frac{(M + m_{éq})(t_{éq} - t_2)}{n d \rho_{\text{eau}} \frac{\pi}{6} \delta^3 (t_1 - t_{éq})} \times c_{\text{eau}}$$

Nous choisissons d'exprimer les grandeurs dans les unités SI : $M + m_{éq} = 0{,}12$ kg, $\delta = 1 \times 10^{-2}$ m et $c_{\text{eau}} = 4{,}18 \times 10^{-3}$ J·K^{-1}·kg^{-1}.

Application numérique :

$$c_{\text{verre}} = \frac{0{,}12 \times 5}{40 \times 2{,}5 \times 1000 \times \frac{\pi}{6} \times 10^{-6} \times 55} \times 4{,}18 \times 10^{-3} = 0{,}87 \times 10^3 \ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} = 0{,}87 \ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

Remarques

1) Il est essentiel d'avoir, dans cet exercice, fait un schéma de l'expérience et d'avoir défini le système et les 2 sous-systèmes.
2) Il faut bien comprendre les étapes du raisonnement dans la résolution de cet exercice :
   Relation **(1)** : application du premier principe de la thermodynamique
   Relation **(2)** : expression de Q dans la situation étudiée
   Relations **(5)** et **(6)** : exploitation et expression de ΔH faisant intervenir les capacités thermiques massiques.
3) Nous observons que c_{verre} est nettement inférieur à c_{eau}. La capacité thermique de l'eau liquide est anormalement élevée par rapport à celle des autres corps en phase condensée. Ceci est dû à l'existence des liaisons hydrogènes. Pour augmenter l'agitation thermique, il faut briser ces liaisons hydrogènes et apporter davantage d'énergie par rapport aux corps ne présentant pas de liaisons hydrogènes.

Sujet n°3 : Diagramme (P,T) de l'eau

Données :

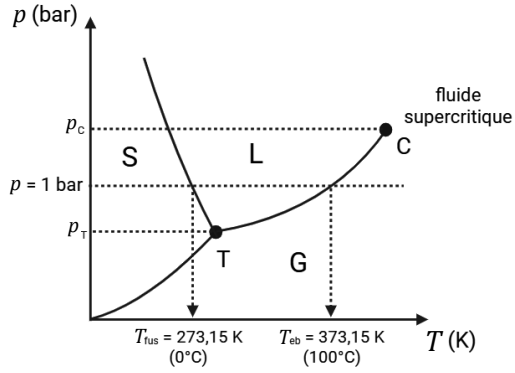
- la température θ = 0°C correspond à T = 273,15 K ;
- coordonnées du point triple : pression p_T = 611 Pa ; température T_T = 273,16 K.
- coordonnées du point critique : pression p_C = 22,1 MPa ; température T_C = 374,15 °C.

Question

Tracer l'allure du diagramme pression-température de l'eau.

Corrigé

À partir des données, nous établissons le diagramme suivant. Les échelles ne sont pas respectées.



Sujet n°4 : Capacité thermique et capacité calorifique à volume constant de la vapeur d'eau

L'énergie interne massique et le volume massique de la vapeur d'eau sont donnés dans le tableau ci-dessous à trois températures et à la pression de 1 bar.
Notations : température θ(°C) ; énergie interne massique : u (kJ·kg^{-1}) ; volume massique v (m^3·kg^{-1}).

Données :

- énergie interne u et volume massique v :

θ	100	150	200
u	2 506	2 583	2 660
v	1,696	1,936	2,172

- masse molaire de l'eau : $M(H_2O)$ = 18 g·mol^{-1} ;
- constante des gaz parfaits : R = 8,314 J·K^{-1}·mol^{-1} ;

On considère que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.

Questions

1. a) Rappeler les définitions des grandeurs suivantes, à volume constant : capacité thermique C_V, capacité calorifique molaire $C_{V,\,mol}$ et chaleur massique c_m.
   b) Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits en donnant la signification et l'unité de chacun des termes.
   c) On se place dans cette sous-question à la température de 25°C et à la pression atmosphérique. Quel est le volume occupé par une mole d'air ? Choisir une unité adaptée.
2. À partir des valeurs tabulées, déterminer $C_{V,\,mol}$ et c_m de la vapeur d'eau. Commenter les résultats obtenus.
3. La vapeur d'eau étudiée a-t-elle un comportement en accord avec la loi des gaz parfaits ?

Corrigé

1. a) Par définition, U étant l'énergie interne du système constitué de n mol de vapeur d'eau et de masse totale $m = n \times M(H_2O)$, on a par définition :

$$C_V \overset{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_{V,mol} \overset{\text{def}}{=} \frac{C_V}{n} \; et \; c_m \overset{\text{def}}{=} \frac{C_V}{m} = \frac{C_{V,mol}}{\mathrm{M(H_2O)}}$$

   b) Équation des gaz parfaits : $pV = nRT$ avec p la pression en Pa, V le volume en m³, n la quantité de matière en mol (un nombre sans unité) et T la température absolue en K. R est la constante des gaz parfaits rappelée dans les données.
   c) La température absolue est : $T = 273 + 25 = 298$ K. La pression est $1,00 \times 10^5$ Pa. Le volume noté V_m demandé s'appelle le volume molaire.

$$V_m = \frac{nRT}{p}$$

Application numérique :

$$V_m = \frac{1 \times 8{,}314 \times 298}{1{,}00 \times 10^5} = 2{,}48 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3} = 24{,}8\ \mathrm{L}$$

Remarque

Cette valeur du volume molaire d'un gaz à la pression atmosphérique et à la température ambiante est indépendante de la nature du gaz. Il est souhaitable de la retenir. À 0°C et à la pression atmosphérique, il est un peu plus faible : 22,4 L environ.

2. Les données relatives à U sont fournies à la pression de 1 bar pour différentes températures. Le volume nous permet bien d'observer que le volume n'est pas constant. Cela peut présenter une difficulté pour estimer les dérivées à volume constant. Comme nous supposons que la vapeur d'eau a le comportement d'un gaz parfait, l'énergie interne U ne dépend donc que de T et ne dépend pas du volume V. Nous savons donc qu'à une température donnée, l'énergie interne est la même quelque soit le volume. Nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$$

Nous faisons ensuite l'approximation : $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{U(T_2) - U(T_1)}{T_2 - T_1}$

Le tableau fournissant l'**énergie interne massique** u (pour $m = 1$ kg), nous déterminons directement la **chaleur massique** c_m.

Entre 100 et 150°C, on a : $c_m = \frac{2\,583 - 2\,506}{150 - 100} = \frac{77}{50} = 1{,}54\ \mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}$.

Entre 150 et 200°C, nous calculons de même : $c_m = \frac{2\,660 - 2\,583}{200 - 150} = \frac{77}{50} = 1{,}54\ \mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}$

Les deux valeurs de c_m sont identiques, donc : $c_m = 1{,}54\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Remarque

Les données du tableau étaient fournies à pression constante et non pas à volume constant. En toute rigueur, il fallait bien faire l'hypothèse que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.

3. Nous connaissons la pression $p^\circ = 1{,}00$ bar. Pour chaque température, testons l'équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT$ mais sous une forme utilisant le volume massique v et en exprimant la constante R :

$$R = \frac{pv}{nT} = \frac{pv}{\frac{m}{M(H_2O)}T} = \frac{pvM(H_2O)}{T}$$

car m = 1 kg.

Nous calculons la valeur de R pour les trois températures (T = θ + 273,15) :

θ	100	150	200
R	8,133	8,236	8,263

La valeur moyenne R_μ de R est $\boxed{R_\mu = 8{,}211\ \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

Cette valeur est proche de celle de la constante des gaz parfaits qui joue le rôle de valeur de référence :

$$R_{réf} = 8{,}314\ \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous concluons que les données sont en bon accord avec l'équation d'état du gaz parfait.

Pour aller plus loin

Nous pouvons évaluer l'accord entre **le résultat** R_μ et **la valeur de référence** $R_{réf} = 8{,}314\ \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ en utilisant le quotient suivant (appelé z-score) que vous avez pu rencontrer en **Terminale Spécialité Physique-Chimie** :

$z = \frac{|R_\mu - R|}{u(x)}$ où $u(x) = s_x$ est l'écart-type de l'échantillon (3 valeurs de R).

Rappelons (programme de **Terminale**) que pour $z \leq z_{max}$, avec z_{max} = 2, nous admettons que l'accord avec la loi des gaz parfaits peut-être validé. Il est rejeté pour $z > z_{max}$.

L'écart-type ici est $u(x) = 0{,}0686\ \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cela donne $z = \frac{|8{,}211 - 8{,}314|}{0{,}0686} = 1{,}50$. Nous avons bien : $z \leq z_{max}$,. On conclut que les données sont en accord avec l'équation d'état des gaz parfaits.

I.2. Bilans d'énergie pour un système thermodynamique

Point sur le programme : les « savoir-faire »

- Identifier et définir un système ouvert, fermé, isolé.
- Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur au système pour déterminer l'état d'équilibre final.
- Citer les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système donné.
- Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états d'équilibre thermodynamique.
- Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.
- Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne d'un système du statut des termes d'échange énergétique avec le milieu extérieur.
- Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.
- Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron ou de Watt.
- Caractériser qualitativement les trois modes de transfert thermique : conduction, convection et rayonnement.
- Exploiter la relation entre flux thermique, résistance thermique et écart de température, l'expression de la résistance thermique étant fournie.
- Effectuer un bilan d'énergie pour un système incompressible et indilatable en contact avec un thermostat : établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la température du système.
- Utiliser les expressions fournies des lois du déplacement de Wien et de Stefan-Boltzmann pour expliquer qualitativement l'effet de serre.
- Exprimer le premier principe de la thermodynamique sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.
- Exprimer l'enthalpie du gaz parfait à partir de l'énergie interne.
- Exprimer la variation d'enthalpie d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de la variation de température.
- Citer la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.
- Exploiter l'extensivité de l'enthalpie.
- Réaliser un bilan énergétique en prenant en compte des changements d'état.

• *Exercices de khôlles*

Sujet n°5 : Fusion de la glace

Dans un calorimètre de valeur en eau négligeable, on introduit une masse m_1 = 300 g d'eau à la température θ_1 = 30°C et un glaçon de masse m_2 = 60 g à la température θ_2 = 0°C.
On indiquera précisément le ou les sous-systèmes étudiés.

Données :

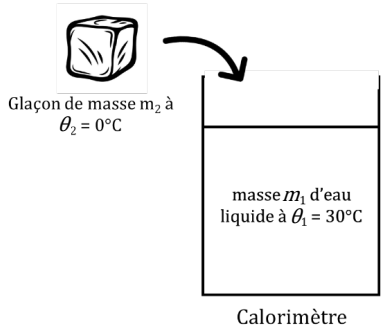
- chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 330\ \mathrm{J \cdot g^{-1}}$ à $\theta = 0°$;
- capacité thermique massique de $H_2O_{(l)}$: $c_{\mathrm{eau}} = 4{,}18\ \mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$ à $\theta = 15°C$. On la supposera constante ;
- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

Questions

1. Déterminer l'état d'équilibre thermodynamique du système : température finale, quantité de glace éventuellement restante.
2. Reprendre les calculs précédents avec m_2 = 150 g, toutes les autres valeurs initiales étant inchangées.

Corrigé

1. Schéma de l'expérience :



On considère le système Σ composé des deux sous-systèmes :
- Σ_1 : masse m_1 d'eau
- Σ_2 : masse m_2 de glace

État initial : Σ_1 à la température $\theta_1 = 30°C$ et Σ_2 à la température $\theta_2 = 0°C$.
État final : il y a deux possibilités pour l'état final :
1) toute la glace a fondu et Σ est constitué de $m_1 + m_2$ d'eau liquide à une température $\theta_f > 0°$ C, à déterminer.
2) il reste une masse m de glace à déterminer qui n'a pas fondu. Le restant, de masse $m_1 + m_2 - m$, est liquide. La température finale est $\theta_2 = 0°C$, celle de l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Les deux possibilités s'excluent mutuellement.

Nous pouvons résoudre l'exercice en faisant l'hypothèse que l'une des deux possibilités est réalisée.
- S'il s'agit de la première situation, nous déterminons la température θ_f. Si la valeur obtenue de θ_f est physiquement acceptable ($\theta_f > 0°C$), alors l'hypothèse correspondant à cette première situation est validée. Sinon, c'est la seconde situation qui est vérifiée. Il convient alors de déterminer la masse m de glace restante, sachant que $\theta_f = \theta_2 = 0°C$.
- Si nous faisons l'hypothèse que la 2e situation est réalisée, nous déterminons la masse m de glace restante. Si nous obtenons par le calcul une masse $m > 0$, alors l'hypothèse correspondante à la 2e situation est validée. Il convient alors de déterminer θ_f.

Résolution : nous proposons de faire l'hypothèse que toute la glace fond et que la température finale est $\theta_f > 0°C$.

La transformation s'effectue à pression constante. La formulation du 1er principe adaptée utilise la fonction enthalpie H du système. Elle s'écrit :

$$\Delta H = Q \quad \textbf{(1)}$$

Nous faisons l'hypothèse que la transformation est adiabatique : nous négligeons les fuites thermiques d'où $Q = 0$ et l'expression **(1)** devient :

$$\Delta H = 0 \quad \textbf{(2)}$$

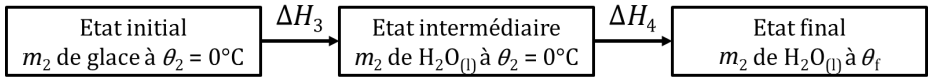
Nous exploitons ensuite l'extensivité de la fonction enthalpie H :

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ soit d'après l'expression **(2)** :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \textbf{(3)}$$

Expression de ΔH_1 : $\Delta H_1 = m_1 c_{eau}(\theta_f - \theta_1)$ **(4)**

Expression de ΔH_2 : l'enthalpie H est une fonction d'état du sous-système Σ_2 et ne dépend pas du chemin suivi. Nous calculons ΔH_2 en utilisant le chemin suivant :



Expression de ΔH_3 : $\Delta H_3 = m_2 L_f$
Expression de ΔH_4 : $\Delta H_4 = m_2 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_2)$

Ainsi :

$$\Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 = m_2 L_f + m_2 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_2) \quad \textbf{(5)}$$

Expression de θ_f: L'expression **(3)** devient :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = m_1 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_1) + m_2 L_f + m_2 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_2) = 0$$

ou :

$$\theta_f = \frac{m_1\theta_1 + m_2\theta_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_2 L_f}{c_{\text{eau}}(m_1 + m_2)} \quad \textbf{(6)}$$

Application numérique :

$$\theta_f = \frac{300 \times 30 + 60 \times 0}{360} - \frac{60 \times 330}{360 \times 4{,}18} = 11{,}8°\text{C}$$

La température obtenue est supérieure à la température de fusion θ_f = 0°C. Ce résultat est bien en accord avec l'hypothèse que toute la glace a fondu.

2. Repartons avec la 1e hypothèse : à la fin, toute la glace a fondu et la température finale $\theta_f > 0°\text{C}$. L'expression de θ_f est alors celle obtenue à la relation **(6)**. On refait l'application numérique avec la nouvelle valeur de m_2 :

Application numérique :

$$\theta_f = \frac{300 \times 30 + 150 \times 0}{450} - \frac{150 \times 330}{450 \times 4{,}18} = -6{,}3°\text{C}$$

Cette valeur de $\theta_f < 0°C$ est incompatible avec l'hypothèse que toute la glace a fondu et qu'il ne reste que de l'eau liquide. La deuxième hypothèse doit donc être choisie, à savoir qu'il reste de la glace et que la température finale est θ_f = 0°C. Cette situation correspond nécessairement à l'état final car il n'y a que deux possibilité pour cet état.

Nous calculons quelle masse m de glace il reste à la fin. La relation **(3)** reste valable. La température finale est $\theta_f = \theta_2 = 0°C$ car dans l'état final, il reste de la glace (masse m) et de l'eau liquide (masse $m_1 + m_2 - m$). Par conséquent, $\Delta H_1 = m_1 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_1)$ et ΔH_2 devient à présent : $\Delta H_2 = (m_2 - m)L_f$.
La relation **(3)** donne ainsi : $m_1 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_1) + (m_2 - m)L_f = 0$
Ou encore :

$$m = m_2 - \frac{m_1 c_{\text{eau}}(\theta_f - \theta_1)}{L_f} \quad \textbf{(7)}$$

Application numérique :

$$m = 150 - \frac{300 \times 4{,}18 \times 30}{330} = 36\ \text{g}$$

Il reste donc 36 g de glace et la température finale est $\theta_f = \theta_2 = 0°\text{C}$.

Remarque

Tous les calculs ont été faits en utilisant l'échelle Celsius pour la température. C'est possible car nous n'avons eu que des différences de température à exprimer.

Sujet n°6 : Compressions d'un gaz parfait

Pour les applications numériques relatives au gaz envisagé, on prendra :

- R (constante des gaz parfaits) = 8,31 J·mol^{-1}·K^{-1} ;
- C_p (respectivement C_V) la capacité calorifique molaire à pression (respectivement volume) constante : grandeurs supposées invariables de rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1{,}40$.
- M (masse molaire) = 29 g·mol^{-1}.
- loi de Laplace – pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, on a : $p^{1-\gamma}T^{\gamma} = constante$ et $pV^{\gamma} = constante$ au cours de la transformation.

Questions

1. Montrer que $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$.
2. Donner, pour une mole de gaz parfait passant de l'état (P_1, T_1) à l'état (P_2, T_2), les variations :
   a) d'énergie interne ΔU ;
   b) d'enthalpie ΔH.
3. On réalise une compression isotherme et réversible d'une mole de gaz parfait de (P_1, T_1) à (P_2, T_2).
   Donner les expressions des travaux W et chaleur Q reçus par le gaz.
   Application numérique : $P_1 = 10^5$ Pa, $P_2 = 10^6$ Pa, $T_1 = 300$ K. Calculer W et Q.
4. On envisage maintenant une compression adiabatique d'une mole de gaz parfait de l'état initial (P_1, T_1) à l'état final de pression P_2.
   a) On suppose la compression réversible. Exprimer le travail W' reçu par le gaz en fonction de R, γ, T_1 et $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$.
   b) On suppose maintenant que la compression s'effectue à pression extérieure constante ($P_{ext} = P_2$).
      - Quelle est la valeur de la température finale T_2' atteinte par le gaz ? Application numérique : $P_2 = 10P_1$ et $T_1 = 300$ K.
      - Quelle est la nouvelle expression du travail W'' reçu par le gaz ? Comparer W'' et W' pour $P_2 = 10^6$ Pa, $P_1 = 10^5$ Pa et $T_1 = 300$ K.

Corrigé

1. Nous savons que pour un gaz parfait :

$$\mathrm{d}U = nC_V\mathrm{d}T \text{ et } \mathrm{d}H = nC_P\mathrm{d}T \text{ (1ère et 2ème lois de Joule)}$$

Or $H = U + pV = U + nRT$. Par conséquent, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + nR\mathrm{d}T$.

Prenons $n = 1$ mol, nous en déduisons :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + R\mathrm{d}T$$
$$C_P\mathrm{d}T = C_V\mathrm{d}T + R\mathrm{d}T$$

Nous obtenons donc :

$$\boxed{C_P - C_V = R \textbf{ (1)}}$$

Il s'agit de la relation de Mayer.

À partir de la définition de γ : $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, nous obtenons $(1-\gamma)C_V = R$: $\boxed{C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \textbf{ (2)}}$ puis $\boxed{C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \textbf{ (3)}}$.

2. a) Nous repartons de l'expression $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ ($n = 1$ mol).
$\mathrm{d}U = \frac{R}{\gamma - 1}\mathrm{d}T$. Par intégration entre T_1 et T_2 on obtient : $\boxed{\Delta U = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \textbf{ (4)}}$

2. b) De la même manière, $\mathrm{d}H = C_P \mathrm{d}T$ d'où $\mathrm{d}U = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}\mathrm{d}T$ qui donne après intégration entre T_1 et T_2 :

$$\boxed{\Delta H = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \textbf{ (5)}}$$

3. La transformation est isotherme. Par conséquent, $\Delta U = 0$ d'après la 1ère loi de Joule. D'après le 1er principe, $\Delta U = W + Q$. D'où :

$$Q = -W$$

Exprimons le travail W : $\delta W = -p\mathrm{d}V = -RT_1 \frac{\mathrm{d}V}{V}$.

Par intégration entre les volumes V_1 et V_2 :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -RT_1 \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

Ce qui donne $W = -RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$.

À $T = T_1$ = constante, $P_2V_2 = P_1V_1$. Donc $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ et finalement, on obtient l'expression suivante :

$$\boxed{W = RT_1 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \textbf{ (6)}}$$

Et

$$\boxed{Q = -W = -RT_1 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}$$

Application numérique : $W = 8{,}32 \times 300 \times \ln(10) = 5{,}7 \times 10^3$ J et on en déduit que :

$$\boxed{Q = -W = -5{,}7 \times 10^3 \text{ J}}$$

4. a) La compression est adiabatique et réversible. La loi de Laplace peut être appliquée, soit :

$$p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma} = p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma}$$

On en déduit donc l'expression de T_2 :

$$\boxed{T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \textbf{ (7)}}$$

À partir de l'expression de T_2, nous pouvons calculer le travail W'. En effet, $Q = 0$ pour cette transformation adiabatique. Donc $\Delta U = W'$.

Or d'après la relation **(4)**, on a : $\Delta U = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$. Cela nous donne finalement :

$$\boxed{W' = \frac{RT_1}{\gamma-1}\left(\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right)} \textbf{ (8)}$$

b) La transformation est toujours adiabatique ($Q = 0$) mais elle n'est pas réversible. La relation **(4)** donne :

$$\boxed{\Delta U = W'' = \frac{R}{\gamma-1}(T_2' - T_1)} \textbf{ (9)}$$

Mais à présent, T_2' n'est plus égale à T_2. Il est possible de déterminer W' sur le chemin choisi, à $p_{ext} = p_2 =$ constante. En notant V_2' le volume final et V_1 le volume initial, nous avons ainsi :

$$\delta W'' = -p_{ext}(V_2' - V_1) = -p_2(V_2' - V_1) \textbf{ (10)}$$

car $p_{ext} = p_2$. Les relations **(9)** et **(10)** donnent :

$$\frac{R}{\gamma-1}(T_2' - T_1) = -p_2V_2' + p_2V_1 \textbf{ (11)}$$

Or $p_2V_2' = RT_2'$ (loi des gaz parfaits) et $p_2V_1 = \frac{p_2}{p_1}p_1V_1 = \frac{p_2}{p_1}RT_1$.

La relation **(11)** devient alors : $\frac{(T_2'-T_1)}{\gamma-1} = -T_2' + \frac{p_2}{p_1}T_1$ soit :

$$T_2'\left(\frac{1}{\gamma-1} + 1\right) = T_1\left(\frac{1}{\gamma-1} + \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow T_2'\frac{\gamma}{\gamma-1} = T_1\left(\frac{1}{\gamma-1} + \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_2' = \frac{T_1}{\gamma}\left(1 + (\gamma-1)\frac{p_2}{p_1}\right)}$$

Application numérique :

$$\boxed{T_2' = \frac{300}{1{,}4}(1 + 0{,}4 \times 10) = 1070 \text{ K}}$$

D'après la relation **(10)**, $W'' = -p_2(V_2' - V_1) = RT_1\frac{p_2}{p_1} - RT_2' = R\left(T_1\frac{p_2}{p_1} - T_2'\right)$

Application numérique :

$$\boxed{W'' = 16 \text{ kJ}}$$

Comparaison avec W' : $W' = \frac{RT_1}{\gamma-1}\left(\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right)$.

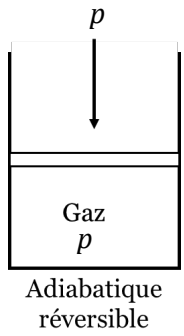
Application numérique :

$$\boxed{W' = \frac{8{,}32 \times 300}{1{,}4}\left(10^{\frac{0{,}4}{1{,}4}} - 1\right) = 1{,}7 \text{ kJ}}$$

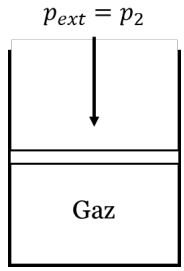
Conclusion : W' est beaucoup plus faible que W''.

Interprétation qualitative : comparaison des deux compressions adiabatiques des questions 4.a) et 4.b) :

- 4.a) le gaz est comprimé lentement, avec une force pressante progressivement augmentée.



- 4.b) transformation sous $p_{ext} = p_2 = 10p_1$. Ici, l'appui extérieur est beaucoup plus intense. Cela explique que W'' soit beaucoup plus élevé que W'.



Sujet n°7 : Stockage du CO_2 dans les aquifères marins

Le stockage du dioxyde de carbone (CO_2) dans les aquifères marins profonds est une stratégie de géo-ingénierie visant à limiter les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Ce procédé consiste à injecter du CO_2 sous forme supercritique dans des formations géologiques poreuses saturées en eau salée, situées à plusieurs centaines de mètres sous le plancher océanique. Les conditions de température et de pression à ces profondeurs favorisent la stabilité du CO_2, permettant son piégeage à long terme sous forme dissoute, résiduelle ou minéralisée. Cette problématique soulève des questions thermodynamiques liées à l'état du CO_2, aux échanges de chaleur et de masse avec l'environnement géologique, et aux équilibres entre phases.

Dans cet exercice, on s'intéresse aux aspects thermodynamiques associés aux compressions du CO_2 avant son injection dans les aquifères.

Données :

- coefficient adiabatique : $\gamma = 1{,}32$;
- capacités thermiques spécifiques à volume constant (C_V) et à pression constante (C_P) : $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$;
- R (constante des gaz parfaits) = 8,31 J·mol^{-1}·K^{-1}.

Questions

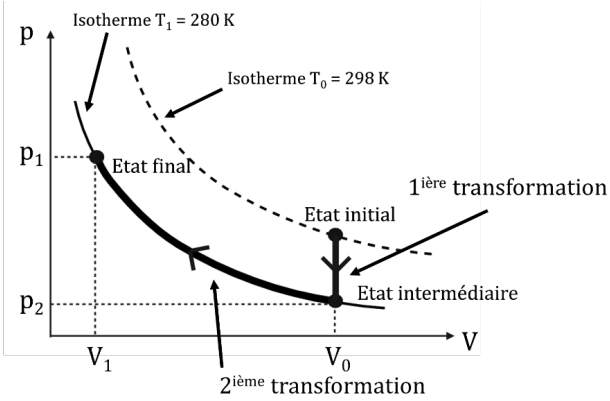
On considère une quantité n_0 de CO_2 occupant un volume $V_0 = 10\ m^3$ à une température $T_0 = 298\ K$ et une pression P° = 1 bar. Ce gaz, que l'on considèrera comme parfait, est :

a. *mis en contact d'un thermostat à la température $T_1 = 280\ K$ à volume constant.*
b. *comprimé très lentement (tout en restant au contact du thermostat) de façon à réduire son volume à $V_1 = 2{,}5\ m^3$.*

1. Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron ces deux transformations.
2. Déterminer n_0, la pression p_2 après la 1ère transformation et p_1, celle après la 2ème transformation.
3. Pour la 1ère transformation, calculer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz.
4. Pour la 2ème transformation, calculer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz.

Corrigé

1.



2. L'énoncé nous laisse l'initiative de calculer la quantité de matière n_0 et d'introduire des nouvelles variables :
   - La pression p_2 après la 1ère transformation
   - La pression finale p_1 après la 2ème transformation

On a, d'après la loi des gaz parfaits, l'expression : $p_0V_0 = n_0RT_0$ soit :

$$n_0 = \frac{p_0V_0}{RT_0}$$

Application numérique :

$$\boxed{n_0 = \frac{10^5 \times 10}{8{,}314 \times 298} = 404\ \text{mol}}$$

- Expression de la pression p_2 : $p_2V_0 = n_0RT_1$

Soit : $p_2 = \frac{n_0RT_1}{V_0}$

Application numérique :

$$\boxed{p_2 = 9{,}4 \times 10^5\ \text{Pa} = 9{,}4\ \text{bar}}$$

p_2 est inférieure à p_0 car la 1ère transformation est un refroidissement isochore.

- Expression de la pression p_1 : On a de même $p_1 = \frac{n_0RT_1}{V_1}$

Application numérique :

$$\boxed{p_1 = 3{,}8 \times 10^5 \text{ Pa} = 3{,}8 \text{ bar}}$$

3. Système choisi : le gaz $\{CO_2\}$.

1ère transformation : elle est isochore donc V = constante. Par conséquent, on a $W = 0$.

On applique le premier principe de la thermodynamique au système :

$$\Delta U = Q$$

La 1ère loi de Joule stipule que U ne dépend que de T et comme C_V est constante, on a :

$$\Delta U = n_0 C_V \Delta T = n_0 C_V (T_1 - T_0)$$

De plus,

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

D'où,

$$\Delta U = Q = n_0 R \frac{(T_1 - T_0)}{\gamma - 1}$$

Application numérique :

$$\boxed{Q = 189 \text{ kJ}}$$

4. La 2ème transformation est isotherme (T = constante). Par conséquent, d'après la 1ère loi de Joule, on a :

$$\Delta U = 0$$

De plus, d'après le premier principe de la thermodynamique, on a également :

$$\Delta U = W + Q$$

D'où

$$Q = -W$$

Comme la compression est très lente, nous pouvons exprimer le travail élémentaire selon :

$$\delta W = -p\mathrm{d}V = -n_0 R T_1 \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

La température est constante pendant la transformation. Nous intégrons δW entre l'état initial et l'état final :

$$W = \int_{V_0}^{V_1} -n_0 R T_1 \frac{\mathrm{d}V}{V} = n_0 R T_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

Application numérique :

On en déduit également la valeur de Q :

$$\boxed{W = 1{,}3 \times 10^6 \text{ J}}$$

$$\boxed{Q = -W = -1{,}3 \times 10^6 \text{ J}}$$

Remarque

La valeur positive obtenue pour le travail montre qu'il s'agit d'une énergie reçue par le système $\{CO_2\}$. La valeur négative du transfert thermique montre en revanche que le système fournit un transfert thermique.

Sujet n°8 : Compressions du CO_2

Cet exercice s'inscrit dans la continuité de l'exercice précédent visant à étudier le stockage du CO_2 par compressions. On se focalise dans cet exercice davantage sur le diagramme de Clapeyron (fourni) associé aux différentes transformations physiques.

Une quantité n_0 = 404 mol de CO_2 gazeux est soumise à diverses transformations la faisant passer par les états **A**, **B**, **C** et **D** caractérisés par leur température et leur volume :

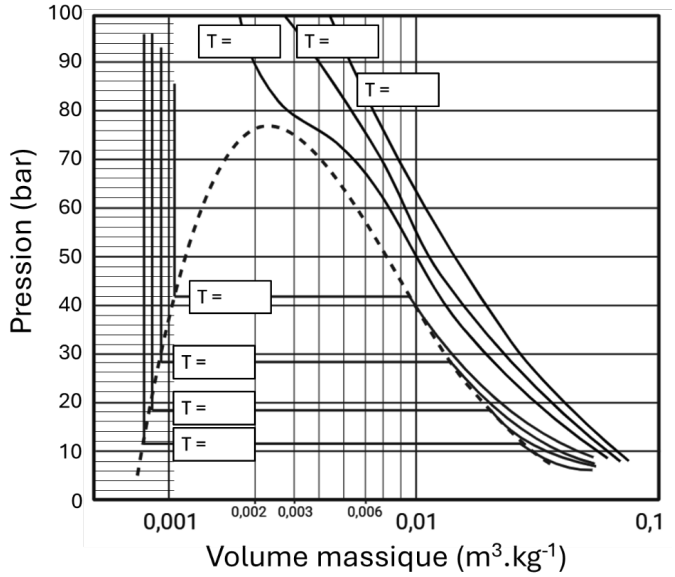
$$T_A = 280\ \text{K}; V_A = 120\ \text{L} \qquad T_B = 280\ \text{K}; V_B = 53\ \text{L}$$
$$T_C = 295\ \text{K}; V_C = 53\ \text{L} \qquad T_D = 310\ \text{K}; V_D = 53\ \text{L}$$

Données :

- masse molaire : $M(CO_2)$ = 44 g·mol^{-1} ;
- données thermodynamiques relatives au CO_2 :

T (K)	235	250	265	280	295
p_{sat} (pression de vapeur saturante en bar)	10,7	18,0	28,1	41,9	59,5
v_l (volume massique du liquide saturant en $m^3 \cdot kg^{-1}$)	$9{,}0\times10^{-4}$	$9{,}6\times10^{-4}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$1{,}1\times10^{-3}$	$1{,}3\times10^{-3}$
v_l (volume massique de la vapeur saturante en $m^3 \cdot kg^{-1}$)	$3{,}6\times10^{-2}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$1{,}3\times10^{-2}$	$8{,}1\times10^{-3}$	$4{,}7\times10^{-3}$

- diagramme de Clapeyron du CO_2 :

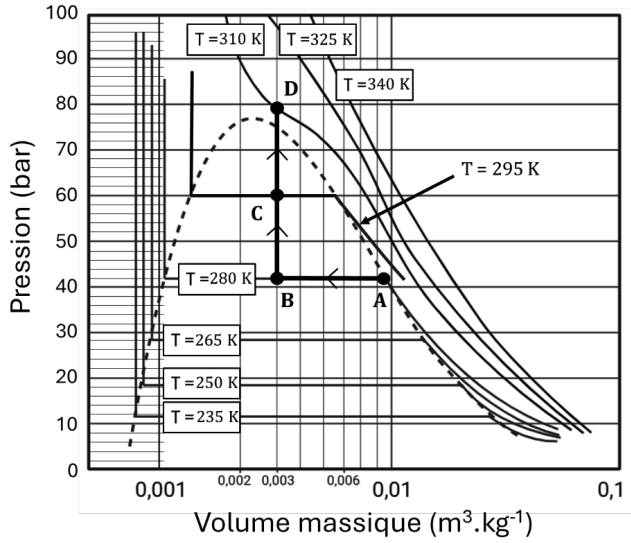


Questions

1. Compléter le diagramme de Clapeyron (températures) et tracer l'isotherme à T = 295 K.
2. Placer les points **A**, **B**, **C** et **D** sur le diagramme de Clapeyron et préciser l'état physique du CO_2 pour chacun de ces états.
3. Préciser la pression pour chacun des états **A**, **B**, **C** et **D**.
4. Dans le cas d'un système biphasiques, préciser la composition massique du mélange.

Corrigé

1. Nous complétons le diagramme des températures. Lorsque nous montons selon la 1ère diagonale dans le diagramme (p,V), la température s'élève. Nous le vérifions pour les paliers de l'équilibre Liquide-Vapeur. À la température T = 295 K, l'équilibre Liquide-Vapeur de CO_2 est réalisé à une pression p_{sat} = 59,5 bar, comme le montre le tableau de données thermodynamiques.



2. Nous devons calculer les volumes massiques v_A, v_B, v_C et v_D des différents points pour les reporter sur le diagramme de Clapeyron.

Notons V le volume (en m³) et V_m le volume molaire. Nous avons les relations suivantes :

$$v = \frac{V}{m} \text{ et } V_m = \frac{V}{n_0} \text{ où } m = n_0 \times M(CO_2) \text{ est la masse totale de } CO_2$$

$m = 17{,}8\ kg$.

Nous obtenons donc :

$$\boxed{v_A = \frac{0{,}12}{17{,}8} = 6{,}8 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.}$$

De la même façon, $\boxed{v_B = 3{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.}$ Et $\boxed{v_C = v_D = v_B = 3{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.}$

États physiques du CO_2 :

- le point **A** est sur la courbe de saturation, dans la partie s'appelant la courbe de rosée. Le CO_2 est sous forme de vapeur saturante.
- les points **B** et **C** sont dans le domaine d'équilibre Liquide-Vapeur. Le CO_2 est biphasique (liquide et vapeur).
- le point **D** correspond à un état de fluide supercritique.

3. Pour les points **A** à **C**, les pressions sont des pressions de vapeur saturante :

$$\boxed{p_A = p_B = 41{,}9 \text{ bar et } p_C = 59{,}5 \text{ bar.}}$$

Nous lisons p_D sur le diagramme de Clapeyron : $\boxed{p_D = 80 \text{ bar environ.}}$

4. Calcul des compositions pour les systèmes biphasiques (points **A**, **B** et **C**). Nous notons x la fraction massique de vapeur.