



Révisions de thermodynamique

Questions de cours

- Donner l'ordre de grandeur de la constante d'Avogadro.
- Qu'est-ce qu'un système fermé ? un système isolé ?
- Définir le modèle du gaz parfait monoatomique (GPM).
- Quelle est l'équation d'état des gaz parfaits ?
- Donner l'ordre de grandeur du volume molaire d'un gaz.
- Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'eau ?
- Donner l'expression de l'énergie interne du GPM.
- Définir la capacité thermique à volume constant d'un système thermodynamique.
- Citer la première loi de Joule.
- Donner le diagramme (P, T) de l'eau, et positionner les phases dans ce diagramme.
- Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, donner le diagramme de Clapeyron (P, v) .
- Qu'est-ce qu'une transformation isochore ? Une évolution isotherme ?
- Qu'est-ce qu'une transformation quasi-statique ? et une transformation réversible ?
- Comment qualifie-t-on une transformation se faisant à pression extérieure constante ?
- Donner l'expression du travail des forces de pression (P_{ext} uniforme) lors d'une transformation entre deux états d'équilibre 1 et 2.
- Pour une transformation quasi-statique et mécaniquement réversible, quel graphique nous permet d'avoir une représentation du travail des forces de pression ? À quoi correspond alors le travail ?
- Établir l'expression du travail des forces de pression pour les transformations suivantes : transformation isochore, une transformation monobare, une transformation isobare réversible, une transformation isotherme réversible d'un gaz parfait.
- Le travail des forces de pression entre deux états d'équilibre dépend-il de la transformation suivie ?
- Qu'appelle-t-on transfert thermique ?
- Définir ce qu'est un thermostat.
- Que signifie transformation adiabatique ?
- Énoncer le premier principe de la thermodynamique.
- Définir l'enthalpie d'un système thermodynamique. Quelle est son unité ?
- Définir la capacité thermique massique à pression constante d'un système thermodynamique.
- Pour un gaz parfait, établir la relation de Mayer.
- Pour un gaz parfait, établir l'expression des capacités thermiques molaires en fonction de R et de γ .
- Énoncer les deux lois de Joule.
- Définir l'enthalpie massique transition de phase.
- Énoncer le deuxième principe de la thermodynamique.
- Comment qualifie-t-on une transformation réversible et adiabatique ?
- À quelle condition un transfert thermique avec un thermostat peut-il être réversible ?
- Donner les lois de Laplace ainsi que les conditions d'application.
- Quel est le lien entre l'enthalpie massique de transition de phase et l'entropie massique de transition de phase ?

Applications directes du cours

- 1 Soit un récipient de volume constant $V = 10 \text{ L}$. Il contient un GPM (de l'hélium) à une pression $p = 2,1 \text{ bar}$ et à la température $T = 300 \text{ K}$.

On donne : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la constante des gaz parfaits, $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, la constante de Boltzmann et $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire de l'hélium.

Exprimer en fonction des données puis calculer :

- a. La masse m d'hélium contenue dans le récipient et la densité particulaire n^* des atomes dans le récipient.
- b. L'énergie cinétique totale E_c du gaz enfermé puis l'énergie cinétique moyenne par atome $\langle e_c \rangle$ et la vitesse

quadratique moyenne u des atomes.

c. Par suite d'une fuite de gaz, la pression passe à $p' = 1,4$ bar et la température à $T' = 290$ K. Calculer la masse du gaz échappé Δm .

- [2] On considère de l'eau pure contenue dans un récipient de volume $V = 10$ L, à la température de 70°C . Déterminer le titre en vapeur x_v quand la phase liquide occupe la moitié du volume total.

Données : volume massique de l'eau liquide saturant à 70°C : $v_\ell = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; volume massique de l'eau vapeur saturante à 70°C : $v_v = 5,04 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

- [3] On veut préparer un bain de volume $V_{\text{tot}} = 120$ L d'eau à $\theta_0 = 35^\circ\text{C}$ en mélangeant un volume V_1 d'eau chaude à $\theta_1 = 75^\circ\text{C}$ et un volume V_2 d'eau froide à $\theta_2 = 16^\circ\text{C}$. On négligera les échanges thermiques avec l'atmosphère et la baignoire. Déterminer V_1 et V_2 .

- [4] 1. Montrer qu'« il n'existe pas de moteur monotherme ».
2. Montrer qu'« aucun système décrivant une évolution cyclique ne peut réaliser un transfert thermique parfait d'une source froide à une source chaude ».

- [5] Dans le cas du réfrigérateur ditherme, le système (Σ) reçoit un transfert thermique de la part de la source froide.

1. Montrer que le système reçoit alors un travail et cède un transfert thermique à la source chaude.
2. Définir l'efficacité thermodynamique du réfrigérateur.
3. Montrer que

$$e \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}.$$

4. Calculer l'efficacité maximale obtenue dans le cas d'une machine réversible.

5. Donner l'allure du cycle (cycle de Carnot) dans un diagramme (T,S).

- [6] Un moteur réel, fonctionnant entre deux sources de chaleur, l'une à $T_f = 400$ K et l'autre à $T_c = 650$ K, produit 500 J par cycle, pour 1500 J de transfert thermique fourni.

1. Comparer son rendement à celui d'une machine de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources.
2. Calculer l'entropie créée par cycle, notée S_c .
3. Montrer que la différence entre le travail fourni par la machine de Carnot et la machine réelle est égale à $T_f S_c$, pour une dépense identique.

- [1] a. $m = 3,37$ g, $n^* = 5,07 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, b. $U = \frac{3}{2}nRT$, $U = 3,15$ kJ, $< e_c > = \frac{3}{2}k_B T$, $< e_c > = 6,21 \cdot 10^{-21}$ J, $v^* = 1,37 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$, c. $\Delta m = 1,05$ g. [2] $x_v = \frac{v_\ell}{v_\ell + v_v}$; $x_v = 2,0 \cdot 10^{-4}$. [3] $V_1 = 39$ L et $V_2 = 81$ L. [4] Cours. [5] Cours. [6] 1. $\eta = 0,33$ et $\eta_C = 0,38$, 2. $S_c = 0,19 \text{ J.K}^{-1}$, 3. $T_f S_c = W - W_C$.

Exercices

1. Mélange de gaz

Un mélange gazeux contient $m_1 = 15$ g de monoxyde de carbone CO et $m_2 = 15$ g de dioxyde de carbone CO₂. La pression totale est $P = 5,0 \cdot 10^4$ Pa.

Quelles sont les pressions partielles de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone ?

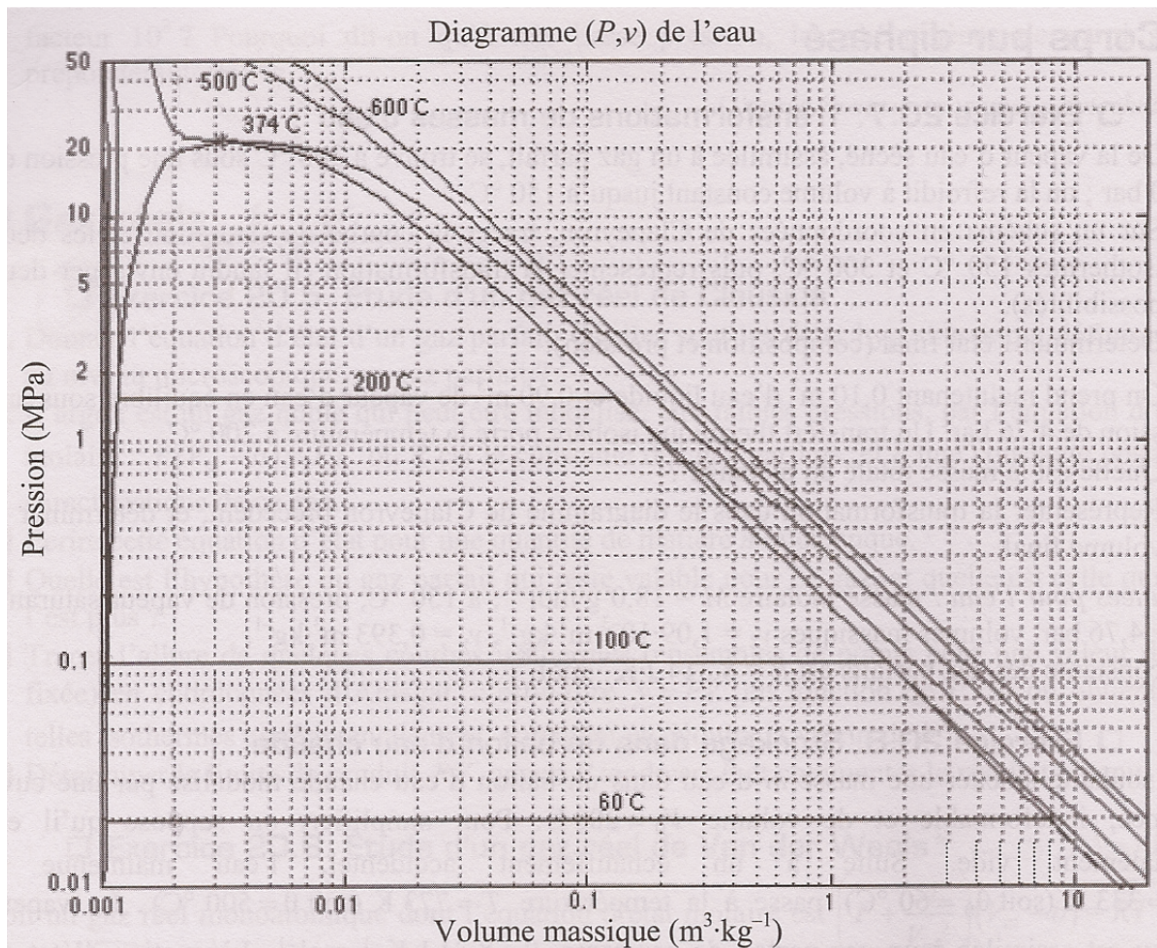
Données : la masse molaire de l'oxygène $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et la masse molaire du carbone $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

2. Stockage dans un ballon d'eau chaude

On souhaite stocker une masse m d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par une cuve fermée, indéformable et de volume $V_0 = 200$ L. Pour simplifier, on suppose qu'il est initialement vide. Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à $T_0 = 333$ K (soit $\theta_0 = 60^\circ\text{C}$) passe à la température $T = 773$ K (soit $\theta = 500^\circ\text{C}$).

1. Lorsqu'il est rempli, le ballon contient $m = m_1 = 50$ kg d'eau.
 - (a) En utilisant le diagramme de Clapeyron (P, v) fourni (en échelles logarithmiques), déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à T_0 .

- (b) Déterminer la pression P_1 dans le ballon après l'échauffement accidentel.
2. Le ballon est maintenant presque vide et contient seulement $m = m_2 = 400$ g d'eau. Reprendre les questions précédentes et déterminer la pression P_2 à l'issue de l'échauffement.



3. Théorème des moments

Dans le tableau suivant sont regroupés les volumes massiques de l'eau liquide (indice L) et de l'eau vapeur (indice G) pour différentes températures :

$\theta(^{\circ}\text{C})$	P_{sat} (bar)	v_G ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_L ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
25	0,03	45,7	$1,00 \cdot 10^{-3}$
60	0,2	7,65	$1,02 \cdot 10^{-3}$
100	1,0	1,55	$1,04 \cdot 10^{-3}$

- Que peut-on dire de l'évolution du volume massique du liquide saturant en fonction de la température ? Ce résultat était-il attendu ? Qu'en est-il pour la vapeur saturante ? Quelles sont les conséquences sur la forme des courbes de saturation ?
- Comparer v_G et v_L pour une température donnée. Quelle hypothèse est-il raisonnable de faire aux faibles températures ? Cette hypothèse est-elle toujours valable aux plus hautes températures ? Pourquoi ?
- On considère une masse $m_0 = 100$ g d'eau sous forme d'un mélange diphasé à l'équilibre (liquide-vapeur) à la température $\theta_1 = 25^{\circ}\text{C}$, de volume massique $v_M = 5,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Exprimer puis calculer le titre massique en vapeur $x_{1,\text{vap}}$ de ce mélange. Calculer les masses respectives de la phase liquide et de la phase vapeur.
- On porte ce mélange à une température $\theta_2 = 60^{\circ}\text{C}$ sans modifier son volume massique. Déterminer le nouveau titre massique en vapeur $x_{2,\text{vap}}$.
- On le porte désormais à une température $\theta_3 = 100^{\circ}\text{C}$, en maintenant son volume massique constant. Sous quelle forme se trouve l'eau dans l'état final ?

4. Bassine d'eau

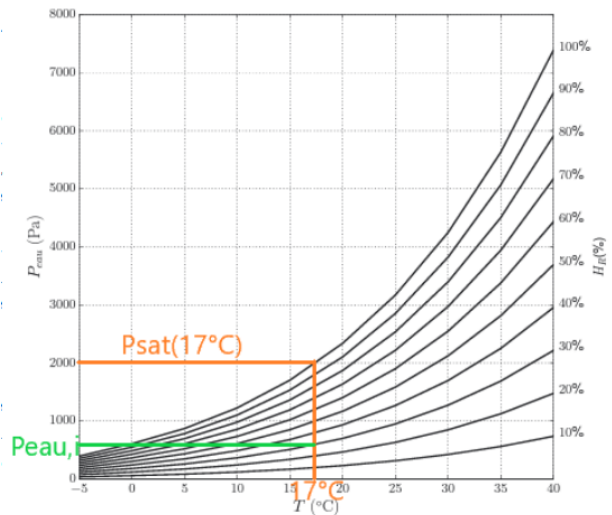
On entend parfois qu'il peut être bien de placer une bassine d'eau dans sa chambre pour dormir, lorsque l'air de celle-ci est trop sec.

On considère une chambre de 12 m^2 au sol, et de hauteur de plafond de $2,5 \text{ m}$. La bassine utilisée contient $2,0 \text{ L}$ d'eau, de masse volumique à température ambiante $\rho = 1,0 \text{ kg L}^{-1}$, et de masse molaire $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

On définit l'**humidité relative** H_R comme le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'air sur la pression de vapeur saturante de l'eau, à la même température :

$$H_R = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{sat, eau}}(T)}.$$

Le diagramme ci-contre représente un abaque définissant la valeur de la pression partielle en vapeur d'eau en fonction de la température et de l'humidité relative.



Avant de mettre la bassine, l'humidité relative de la chambre est de 30%, la pression totale est de $1,0 \text{ bar}$ et la température est de 17°C .

1. Déterminer, à partir du diagramme, la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de la chambre, ainsi que la pression partielle initiale en vapeur d'eau.
2. En déduire la quantité d'eau vapeur en moles initialement présente dans la chambre et la masse correspondante.
3. Pourquoi l'eau liquide contenue dans la bassine s'évapore-t-elle ? Jusqu'à quand ce phénomène se produira-t-il ?
4. Déterminer la quantité d'eau en moles qui s'évaporerait de la bassine, ainsi que la masse et le volume qui correspondent. Resterait-il de l'eau dans la bassine ?

5. Travail reçu par un gaz pour différents chemins suivis

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 14 \text{ L}$. On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- une détente isobare qui double son volume ;
- une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;
- un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

1. À quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.
2. Représenter le cycle de transformations dans le diagramme (P, V)
3. Calculer les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle, soient W_1 , W_2 , W_3 , Q_1 , Q_2 et Q_3 en fonction de P_0 , V_0 et $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,4$ (supposé constant dans le domaine de températures étudié).
4. Vérifier $\Delta U = 0$ pour le cycle.

6. Transformations d'un gaz

Un gaz parfait est enfermé dans un cylindre à l'intérieur duquel peut coulisser sans frottement un piston de masse négligeable. La température est $T_1 = T_{\text{ext}} = 293 \text{ K}$, la pression est $P_1 = P_{\text{ext}} = 1,0 \text{ bar}$, le volume est $V_1 = 5,0 \text{ L}$. La paroi du cylindre est bonne conductrice de la chaleur ce qui fait qu'à l'équilibre la température du gaz est toujours $T_{\text{ext}} = 293 \text{ K}$.

1. En appuyant sur le piston, on augmente très lentement la pression jusqu'à $P_2 = 10 \text{ bar}$. Calculer V_2 , T_2 , ΔU et Q .
2. On passe maintenant brusquement de P_1 à P_2 , en plaçant sur le piston une masse adéquate. Calculer les mêmes grandeurs.

7. Capacité thermique d'un métal

1. Un calorimètre contient une masse $m_1 = 95$ g d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 71$ g d'eau à $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Quelle serait la température d'équilibre si l'on pouvait négliger la capacité thermique du vase et des ses accessoires ?
2. La température d'équilibre observée est $T_e = 31,3^\circ\text{C}$. En déduire la « valeur en eau » notée m_e du vase et de ses accessoires.
3. Le même calorimètre contient maintenant $m_3 = 100$ g d'eau à $T_3 = 15^\circ\text{C}$. On y plonge un échantillon métallique pesant $m = 25$ g sortant d'une étuve à $T = 95^\circ\text{C}$. La température d'équilibre étant $T_0 = 16,7^\circ\text{C}$, calculer la capacité thermique massique du métal.

Pour l'eau : $c_0 = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Rappel : la « valeur en eau » d'un calorimètre et de ses accessoires est la masse d'eau m_e qui aurait la même capacité thermique que le vase calorimétrique et ses accessoires.

8. Variation d'enthalpie

Une masse $M_s = 1,00$ kg de glace, initialement à la température $\theta_1 = -20^\circ\text{C}$, est au contact d'un thermostat de température $T_0 = 0^\circ\text{C}$. En fin de transformation, la masse M_s est entièrement liquide.

Calculer la variation d'enthalpie de la masse M_s au cours de cette transformation.

Données : Chaleur latente massique de fusion de la glace $\ell_f(P_0 = 1,0 \text{ bar}, T_0) = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; capacité thermique de la glace $c = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

9. Chauffage de l'aluminium à basse température

Entre 30 K et 45 K, la chaleur massique de l'aluminium est donnée en fonction de la température absolue par : $c = aT^3$; $a = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ S.I.}$

On se propose d'échauffer un cylindre de ce métal, pesant 36 g, de 30 K à 45 K ; on utilise l'effet Joule d'un courant d'intensité 0,6 A parcourant une résistance pratiquement constante $R = 2,72 \Omega$ et de capacité calorifique négligeable devant celle du bloc d'aluminium.

1. En précisant clairement le système choisi, faire un bilan des échanges énergétiques.
2. Déterminer la durée du chauffage.
3. Calculer la variation d'entropie du bloc d'aluminium lors de ce processus.

Donnée : $ds(T) = \frac{du(T)}{T}$

10. Mesure d'une chaleur latente de fusion

Un calorimètre, de capacité thermique $C = 84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, contient une masse $m_1 = 500$ g d'eau liquide à la température $T_1 = 25^\circ\text{C}$. On y introduit une masse $m_2 = 50$ g de glace à la température $T_2 = 0^\circ\text{C}$. La température d'équilibre mesurée est $T_f = 15,8^\circ\text{C}$.

Exprimer puis calculer la chaleur latente massique de fusion de l'eau sous la pression atmosphérique.

Données : capacité thermique de l'eau liquide $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

11. Détente isotherme réversible

Un cylindre diathermane fermé par un piston constitue un système perméable à la chaleur. Il contient une mole de gaz parfait dans l'état initial $T_1 = 273 \text{ K}$, $P_1 = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

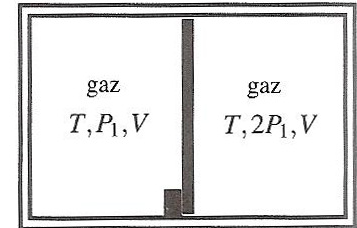
Ce système est plongé dans un bain eau-glace constituant un thermostat à la température $T_1 = 0,0^\circ\text{C}$. On agit sur le piston mobile pour détendre réversiblement le gaz jusqu'à la pression $P_2 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

1. Déterminer la masse de glace apparaissant dans le thermostat.
2. Calculer la variation d'entropie du gaz et la variation d'entropie du thermostat. Commentaire.

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; l_f = chaleur latente massique de fusion de l'eau = 334 J.g^{-1} ; $S_m(T, P)$, entropie molaire du gaz parfait, $S_m(T, P) = S_m(T_0, P_0) + C_{Pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

12. Mise à l'équilibre

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées est séparée en deux compartiments par une cloison étanche de surface S , mobile et diatherme. Les deux compartiments contiennent chacun un gaz parfait. Dans l'état initial, le gaz du compartiment 1 est dans l'état ($T = 300 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ bar}$, $V = 1 \text{ L}$), le gaz du compartiment 2 dans l'état ($T, 2P_1, V$). Une cale bloque la cloison mobile.



On enlève la cale et on laisse le système atteindre un état d'équilibre.

1. Déterminer l'état final.
2. Calculer l'entropie créée.

13. Contact avec N thermostats

1. Une masse $m = 1 \text{ kg}$ d'eau liquide à $T_0 = 273 \text{ K}$ est mise en contact avec un thermostat à $T_f = 300 \text{ K}$. La capacité thermique massique de l'eau est $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Calculer l'entropie créée. Quelle est la cause de la création d'entropie ?

2. On suppose maintenant que l'eau est d'abord mise en contact avec un premier thermostat à la température $T_1 = 285 \text{ K}$ jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température, puis elle est mise en contact avec le thermostat à T_f .

Calculer de nouveau l'entropie créée. Pourquoi trouve-t-on une valeur inférieure à celle de la question précédente ?

3. On opère maintenant en N étapes : l'eau, initialement à $T_0 = 273 \text{ K}$, est mise en contact avec N thermostats de température T_i vérifiant $\frac{T_i}{T_{i-1}} = a = \text{cte}$ et $T_N = T_f = 300 \text{ K}$.

Calculer l'entropie créée. Que devient-elle lorsque N tend vers l'infini ? Pourquoi ?

14. Moteur de Stirling

Un moteur fonctionne entre une source chaude de température $T_C = 450 \text{ K}$ et une source froide de température $T_F = 300 \text{ K}$. L'agent thermique, constitué de n moles de gaz parfait de coefficient $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,40$, décrit de manière quasi-statique le cycle suivant :

- AB : compression à la température T_F de la source froide
- CD : détente à la température T_C de la source chaude
- BC et DA : isochores respectivement aux volumes V_1 et V_2

On donne $R = 8,31 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $\alpha = \frac{V_2}{V_1} = 2,00$ (taux de compression).

1. Représenter le cycle de ce moteur en diagramme de Clapeyron.
2. Identifier les étapes non réversibles.
3. Calculer les différents transferts thermiques reçus par le gaz au cours du cycle.
4. Définir puis exprimer le rendement η du moteur.

5. Afin d'améliorer le rendement du moteur, on utilise un dispositif qui permet d'éviter les échanges thermiques avec l'extérieur en dehors des deux phases isothermes. Calculer le nouveau rendement du moteur η' . Commenter le résultat obtenu

15. Moteur et pompe à chaleur utilisés pour un chauffe-eau

Pour maintenir la température d'un chauffe-eau à $T_c = 333$ K on utilise les deux sources de chaleurs qui se trouvent à proximité de l'habitation : l'air extérieur à $T_a = 310$ K et l'eau d'une rivière à $T_r = 285$ K.

Un moteur ditherme réversible fonctionnant entre l'air extérieur et la rivière, fournit le travail nécessaire à une pompe à chaleur réversible ditherme fonctionnant entre le chauffe-eau et la rivière.

1. Faire un schéma de l'ensemble.
2. Exprimer le rendement η_m du moteur en fonction de T_a , T_c et T_r .
3. Exprimer de même le rendement η_{pac} de la pompe à chaleur.
4. Déterminer le rendement η du dispositif global, défini comme le rapport de la chaleur donnée au chauffe-eau à la chaleur prélevée à l'air.