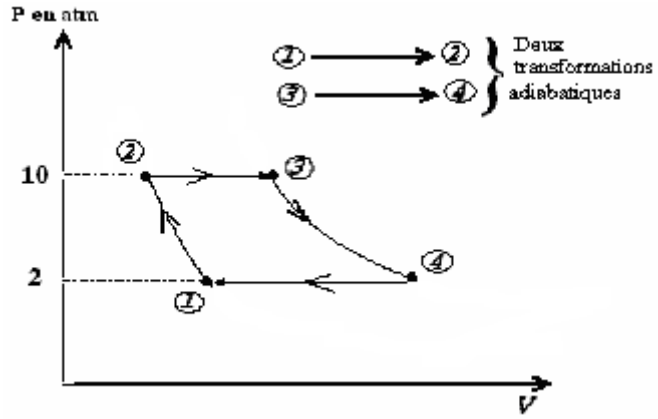
Sommaire

Exercice 1 – Machine thermique de Joule	3
Exercice 2 - Pression de vapeur du Sélénium de carbonyle	6
Exercice 3 - La pression interne	9
Exercice 4 - Transformation de la glace en vapeur d'eau	12
Exercice 5 - Cycle de Carnot	13
Exercice 6 - Energie libre	15
Exercice 7 - Relations fondamentales de la thermodynamique	17
Exercice 8 - Machine Thermique	21
Exercice 9 - Gaz de Van der Waals	25
Exercice 10 - Turbine à gaz	28
Exercice 11 - Mélange de trois gaz	30
Exercice 12 - Energie de Helmholtz	32
Exercice 13- Entropie	34
Exercice 14 - Relations fondamentales de la thermodynamique	36
Exercice 15 - Etude de l'acide citrique et l'acide malique	41
Exercice 16 – Relations entre les coefficients thermoélastiques	42
Exercice 17 - Cycle d'un gaz parfait : rendement	47
Exercice 18 - Transfert d'énergie - calorimètre	51
Exercice 19 - Réchauffer une boisson avec de la vapeur d'eau	54
Exercice 20 - Mesure de la chaleur latente de fusion de la glace	56
Exercice 21 – Compression d'un piston	58
Exercice 22 - Transformations réversibles	60
Exercice 23 – Variables d'état	67
Exercice 24 – Transformation cyclique	69
Exercice 25 - Gaz de Van der Waals	71
Exercice 26 – Gaz réel	73
Exercice 27 – Cycle de Joule	75
Exercice 28 - Turbine à gaz à combustion externe.	77

Exercice 1 – Machine thermique de Joule

Soit une machine thermique utilisant comme fluide l'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Cette machine fonctionne selon le cycle de Joule représenté par le diagramme suivant :



Au cours de ces transformations le gaz se met progressivement en équilibre de température avec la source chaude $T_3 = 600K$ ou la source froide $T_1 = 360K$.

1) Trouver les relations entre T_1 et T_2 et entre T_3 et T_4. Calculer T_2 et T_4 en prenant $C_V = \frac{5}{2}R$

2) Calculer pour une mole de gaz les quantités de chaleur Q_{12} ; Q_{23} ; Q_{34} et Q_{41} échangées.

3 Calculer le travail W échangé par une mole au cours du cycle,

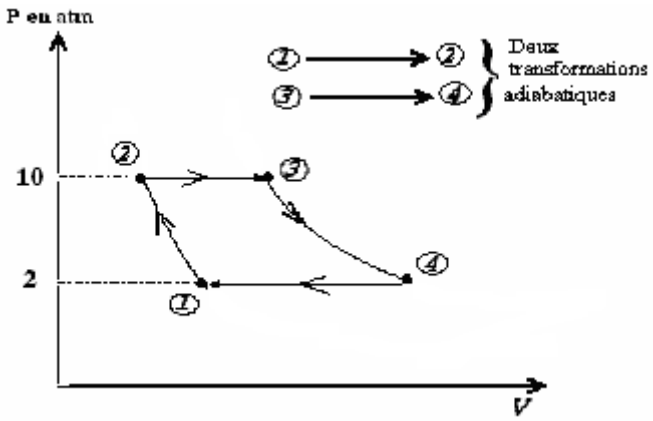
4) en déduire le rendement de ce cycle.

Solution

1) $\mathbf{1 \rightarrow 2}$ est une transformation adiabatique donc : $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$

d'où $P_1\left(\frac{nRT_1}{P_1}\right)^{\gamma} = P_2\left(\frac{nRT_2}{P_2}\right)^{\gamma}$ et

$P_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = P_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$ donc $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$



D'où $\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$ puisque $P_2 = P_3$

3 → 4 est une transformation adiabatique par la même démonstration on obtient :

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \text{ et } \boxed{\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{P_3}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \text{ puisque } P_4 = P_1$$

$$\overline{C_V} = \frac{5}{2}R \text{ et } \overline{C_P} - \overline{C_V} = R \text{ et } \gamma = \frac{\overline{C_P}}{\overline{C_V}} \Longrightarrow \boxed{\gamma = 1{,}4}$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_1}{P_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 360\left[\frac{2.10^5}{10.10^5}\right]^{\frac{1-1,4}{1,4}} \text{ On trouve } \boxed{T_2 = 570{,}16K}$$

$$T_4 = T_3\left(\frac{P_3}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 600\left[\frac{10.10^5}{2.10^5}\right]^{\frac{1-1,4}{1,4}} \text{ On trouve } \boxed{T_4 = 378{,}84K}$$

2)

- **1 → 2** et **3 → 4** deux transformations adiabatiques réversibles : donc

$$\boxed{Q_{12} = Q_{34} = 0}$$

- **2 → 3** transformation isobare

$$Q_{23} = C_P(T_3 - T_2) = \frac{7}{2} \times 8{,}31(500 - 570{,}16) = 867{,}90J$$

$$\boxed{Q_{23} = 867{,}90J}$$

- **4 → 1** transformation isobare

$$Q_{41} = C_P(T_1 - T_4) = \frac{7}{2} \times 8{,}31(300 - 378{,}84) = -547{,}96J$$

$$\boxed{Q_{41} = -547{,}96J}$$

3) $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$

$$W_{12} = \Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) \text{ et } W_{34} = \Delta U_{34} = C_V(T_4 - T_3)$$

$$W_{23} = -P_2(V_3 - V_2) = -P_2 nR\left(\frac{T_3}{P_3} - \frac{T_2}{P_2}\right) = -R(T_3 - T_2)$$ puisque n = 1 et $P_3 = P_2$

$$W_{41} = -P_1(V_1 - V_4) = -P_1 nR\left(\frac{T_1}{P_1} - \frac{T_4}{P_4}\right) = -R(T_1 - T_4)$$ puisque n = 1 et $P_4 = P_1$

donc $W = C_V(T_2 - T_1 + T_4 - T_3) - R(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$ or $C_P = C_V + R$

D'où $\boxed{W = C_P(T_2 - T_1 + T_4 - T_3)}$

$$W = \frac{7}{2} \times 8{,}31(570{,}16 - 360 + 378{,}84 - 600) = -319{,}94\,J$$

4) $r = -\frac{W}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 0{,}37$

Exercice 2 - Pression de vapeur du Sélénium de carbonyle

En s'appuyant sur les données expérimentales (ci-dessous) concernant la variation de la pression de vapeur du Sélénium de carbonyle (COSe) en fonction de la température déterminer :

a) L'enthalpie molaire de vaporisation de COSe (on suppose que cette enthalpie est constante en fonction de la température).

b) La température d'ébullition et l'entropie molaire de vaporisation dans les conditions standard.

c) L'enthalpie libre standard de vaporisation en fonction de la température

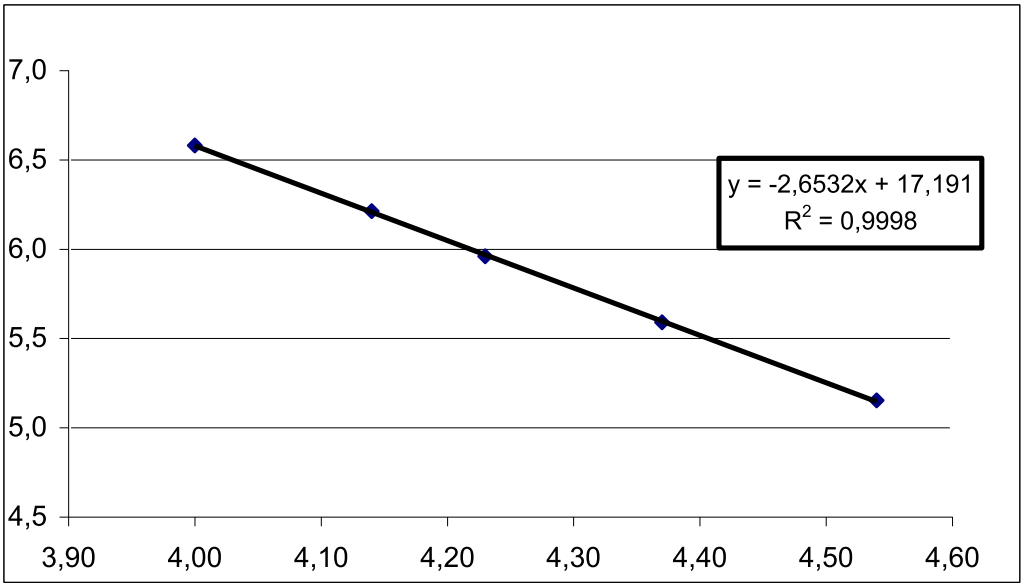
T (K)	250,1	241,7	236,3	228,7	220,4
P en mmHg	720,9	498,7	387,5	267,7	172,7

Solution

a) $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$LogP = -\frac{\Delta H}{R} . \frac{1}{T} + C^{te}$ $\quad LogP = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $p = -\frac{\Delta H}{R}$

T (K)	250,1	241,7	236,3	228,7	220,4
P en mmHg	720,9	498,7	387,5	267,7	172,7
$\frac{1}{T} \times 10^3$	4,00	4,14	4,23	4,37	4,54
LogP	6,581	6,212	5,960	5,590	5,152



D'après la courbe

$$p = tg\alpha = \frac{6{,}212 - 5{,}152}{(4{,}14 - 4{,}54).10^{-3}} = -2650 = -\frac{\Delta H}{R}$$

$$\Delta H = -2650 \times 8{,}31 = 22020 J / mol$$

$$\boxed{\Delta H = 22020 J / mol}$$

b) D'après a) on a $LogP = -2650.\frac{1}{T} + C^{te}$

* Pour $LogP_1 = 6{,}212$ on a $\frac{1}{T_1} = 4{,}14.10^{-3}$

$$LogP_1 = -2650.\frac{1}{T_1} + C^{te} \Rightarrow \quad C^{te} = LogP_1 + 2650.\frac{1}{T_1}$$

$$C^{te} = 6{,}212 + 2650.4{,}14.10^{-3} \approx 17{,}2$$

Donc $\boxed{LogP = -3650.\frac{1}{T} + 17{,}2}$

* à P_0 = 1 atm = 760 mmHg $LogP_0 = -3650.\frac{1}{T_{eb}} + 17{,}2$ $\boxed{T_{eb} \approx 250{,}8K}$

* $\Delta S^0 = \dfrac{\Delta H^0}{T_{eb}} = \dfrac{22.10^3}{250,8} \approx 87,7\,JK^{-1}mol^{-1}$ $\boxed{\Delta S^0 \approx 87,7\,JK^{-1}mol^{-1}}$

c) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ donc $\boxed{\Delta G^0 = 22.10^3 - 87,7 \times T}$ en Joule

Exercice 3 - La pression interne

La pression interne $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ du système peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]$$

1) Démontrer cette relation à partir des lois thermodynamiques.
2) En déduire la relation suivante : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$
3) Donner l'expression de ΔU pour un gaz de Van Der Waals.
4) Montrer que lors d'une détente réversible isotherme d'un gaz de Van Der Waals de l'état 1 à l'état 2 :

$$\Delta S = nR\,Log\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)$$

Solution

1) Pour un processus réversible : $dU = TdS - PdV$ **(1)**

S(V,T) $\Longrightarrow$ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$ **(2)**

(2) dans (1) $\Longrightarrow$ $dU = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT\right] - PdV$

$dU = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$ **(3)**

U(V,T) $\Longrightarrow$ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ **(4)**

La comparaison entre (3) et (4) implique : $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}$

<u>Autre méthode :</u>

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial (U - TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\Longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}$$

2) D'après la relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

On peut écrire $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$

3) Pour un gaz de Van der Walls : $P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{donc} \quad dU = \left(\frac{nR}{V - nb}T - P\right)dV = \frac{an^2}{V^2}dV$$

$$\Delta U = an^2\Delta\left(-\frac{1}{V}\right) = an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta U = an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)}$$

4) Pour un gaz de Van der Walls : $P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{et on sait que} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{Donc} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V - nb}$$

D'autre part : $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$

Et à T constante :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nR}{V - nb} \right) dV = nRLog \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S = nRLog\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)}$$

Exercice 4 - Transformation de la glace en vapeur d'eau

Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour convertir 10 g de glace à -20°C en vapeur à 100°C ?

Solution

glace se réchauffe : 2,1*10*20= 420 J

la glace fond à 0° : 3344 J

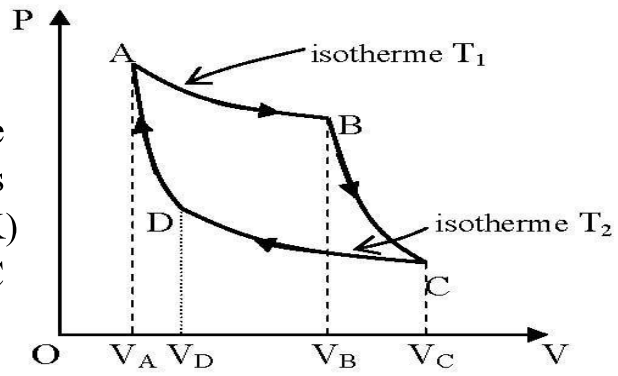
l'eau de fonte se réchauffe : 0,01*4200*100=4200 J

l'eau se vaporise à 100° : 22500 J

total : 30460 J

Exercice 5 - Cycle de Carnot

Une mole de gaz parfait décrit un cycle de Carnot, constitué de deux transformations isothermes AB (T_1 =400K) et CD (T_2=300K) et de deux transformations adiabatiques BC et DA. V_A=1L et V_B=5L.



a) Déterminer le rapport des volumes $\frac{V_C}{V_D}$ en fonction du rapport des volumes $\frac{V_B}{V_A}$. Faire l'application numérique.

b) Calculer les quantités de chaleur échangées avec les sources. En déduire le travail (reçu ou fourni) pendant tout le cycle.

c) Déterminer, en fonction de T_1 et T_2, le rendement du cycle de Carnot. Faire l'application numérique.

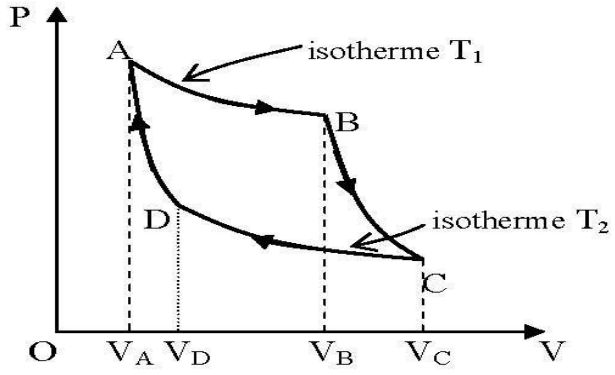
Solution

a) Les transformations BC et DA étant adiabatiques réversibles, on peut utiliser la loi de Laplace qui lie T et V :

$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ et $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$.

En faisant le rapport membre à membre, on obtient :

$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1}$, d'où $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} = 5$.



b) quantité de chaleur échangée avec la source chaude le long de l'isotherme AB :

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_A^B PdV = RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} = 5356\ \text{J}$$

,

quantité de chaleur échangée avec la source froide le long de l'isotherme CD :

$$Q_{CD} = -W_{CD} = \int_C^D PdV = RT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = -RT_2 \ln\frac{V_C}{V_D} = -4017\ J$$

.

Le travail fourni au cours du cycle est :

$$W = -Q_{AB} - Q_{CD} = RT_2 \ln\frac{V_C}{V_D} - RT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} = R(T_2 - T_1)\ln\frac{V_B}{V_A} = -1339\ J$$

, puisque

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} = 5$$

.

c) Le rendement du cycle de Carnot est défini par :

$$\rho = \frac{-W}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{-RT_2 \ln\frac{V_C}{V_D}}{RT_1 \ln\frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0{,}25$$

. puisque $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} = 5$

Exercice 6 - Energie libre

On considère une mole de gaz dans l'état (P,V,T). Soit F la fonction énergie libre de ce gaz.

1) Montrer que $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

2) En déduire la fonction F si le gaz est parfait ou s'il obéit à l'équation de Van der Waals.

3) On réalise une compression isotherme qui ramène le gaz du volume V au volume V'.

a) Exprimer la variation d'énergie libre dans les deux cas.

b) Comparer la variation d'enthalpie libre et la variation d'énergie libre pour un gaz parfait.

Solution

1) $F = U - \mathrm{T}\cdot S$; $\mathrm{d}F = -\mathrm{P}\mathrm{d}\mathrm{V} - S\mathrm{d}\mathrm{T} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{T}\mathrm{d}\mathrm{V} + \left(\frac{\partial F}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{V}\mathrm{d}\mathrm{T}$, d'où $\mathrm{P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{T}$

2) Gaz parfait : $F(\mathrm{V},\mathrm{T}) = -\mathrm{RT}\ln\mathrm{V} + f(\mathrm{T})$;

Gaz de Van Der Waals : $F(\mathrm{V},\mathrm{T}) = -\mathrm{RT}\ln(\mathrm{V}-b) - \frac{a}{\mathrm{V}} + f(\mathrm{T})$.

3) a) Gaz parfait : $F' - F = \mathrm{RT}\ln\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{V}'}$.

Gaz de Van Der Waals:

$$F' - F = \mathrm{RT}\ln\frac{\mathrm{V}-b}{\mathrm{V}'-b} - a\left(\frac{1}{\mathrm{V}'} - \frac{1}{\mathrm{V}}\right).$$

b) Enthalpie libre : ; $G = F + \mathrm{PV}$ $\mathrm{d}G = \mathrm{V}\mathrm{d}\mathrm{P} - S\mathrm{d}\mathrm{T}$.

A température constante on obtient : $\mathrm{d}G = \mathrm{VdP}$.

Energie libre : $F = U - \mathrm{T} \cdot S$; $\mathrm{d}F = -\mathrm{PdV} - S\mathrm{dT}$.

A température constante on obtient : $\mathrm{d}F = -\mathrm{PdV}$.

Or pour un gaz parfait : $\mathrm{PdV} + \mathrm{VdP} = \mathrm{RdT} = 0$,

d'où $\mathrm{d}G = \mathrm{d}F$ ou encore $\Delta G = \Delta F$

Exercice 7 - Relations fondamentales de la thermodynamique

Considérons une mole de gaz réel d'équation d'état **P(V-b)=RT**, *b* étant une constante caractéristique du gaz. La variation élémentaire de l'entropie au cours d'une transformation réversible peut s'écrire :

$$\boxed{dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{l}{T}\,dV = \frac{C_p}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dP}$$

où C_p , C_V ; *l* et *h* sont les coefficients calorimétriques qui dépendent des valeurs des variables d'état. Le gaz n'est soumis qu'aux seules forces de pression.

1) Exprimer la variation d'énergie interne dU (en variables T, V) et d'enthalpie dH (en variables T, P) pour une transformation réversible élémentaire.

2) Montrer que : $\boxed{l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$ et $\boxed{h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$.

3) En déduire les expressions des coefficients calorimétriques l et *h* du gaz réel.

4) Montrer que C_V ne dépend pas du volume et que C_p ne dépend pas de la pression.

5) Calculer les fonctions d'état H et S en supposant que C_p ne dépend pas de T.

Solution

1)

* $dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{l}{T}\,dV$ (1)

implique que $\delta Q = TdS = C_V dT + l dV$

Or $dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + l dV - p dV$

Donc $\boxed{dU = C_V dT + (l - p)dV}$ (2)

* $dS = \frac{C_p}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dP$ (3)

implique que $\delta Q = TdS = C_p dT + h dp$

et $dU = \delta Q + \delta W = C_P dT + hdP - PdV$

$dH = dU + d(PV)$ et $\boxed{dH = C_P dT + (h+V)dP}$ (4)

2)

* D'après (2) en utilisant la relation de Cauchy :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}(l-p)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \textbf{(5)}$$

Même chose d'après (1)

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{l}{T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T}$$

La comparaison des deux expressions donne : $\boxed{l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

* D'après (4) en utilisant la relation de Cauchy

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}(h+V)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \textbf{(6)}$$

Même chose d'après (3)

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{h}{T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p - \frac{h}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p - \frac{h}{T}$$

La comparaison des deux expressions donne : $\boxed{h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$.

<u>Autre méthode :</u>

$$* \; dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{l}{T}\,dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Longrightarrow$$

$$\frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Or la relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$$\Longrightarrow \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ donc } \boxed{l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

$$* \; dS = \frac{C_P}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \Longrightarrow$$

$$\frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Or la relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$\Longrightarrow \frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \text{ donc } \boxed{h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

3) $P = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow$

$$l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} = P$$

Donc $\boxed{l = P}$ **(7)**

$$V = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow$$

$$h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{RT}{P} = -(V-b) \text{ Donc } \boxed{h = -(V-b)} \textbf{ (8)}$$

4) D'après (5) et (7) on tire que $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$

Donc, la capacité calorifique à volume constante C_V, est indépendante du volume V

D'après (6) et (8) on tire que $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0$

Donc la capacité calorifique à P constante C_p, est indépendante de P.

5) * $dH = C_p dT + (h+V)dP = C_p dT + bdP$ ⇨ $\boxed{H = C_p T + bP + H_0}$

* $dS = \frac{C_p}{T}dT + \frac{h}{T}dP = \frac{C_p}{T}dT - \frac{(V-b)}{T}dP$ et $dS = \frac{C_p}{T}dT - R\frac{dP}{P}$

$$\boxed{S = C_p LnT - RLnP + S_0}$$

Exercice 8 - Machine Thermique

Soit une machine utilisant comme fluide l'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Cette machine fonctionne réversiblement selon le cycle composé :

– d'une détente isobare AB telle que $A(P_0,V_0,T_0)$ et $B(P_0, 2V_0, T)$

– d'une compression isotherme BC qui ramène le gaz à son volume initial V_0

– d'un refroidissement isochore CA.

1) Tracer le cycle de transformations dans un diagramme (P, V);

2) A quelle température T s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.

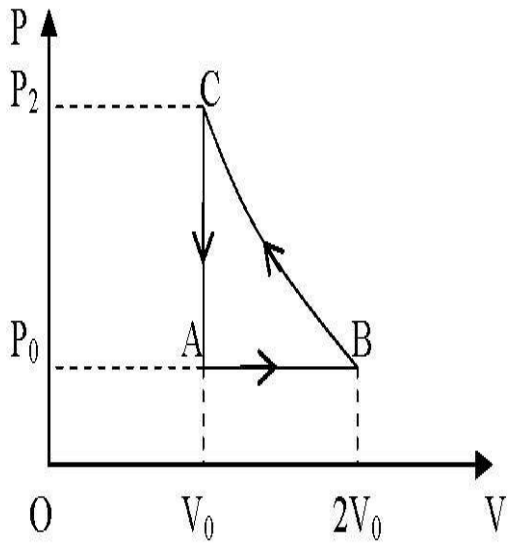
3) Calculer, en fonction de P_0 et V_0, les travaux W_{AB}, W_{BC} et W_{CA} échangés par une mole de gaz.

4) Calculer, en fonction de P_0 et V_0, les quantités de chaleur Q_{AB}, Q_{BC} et Q_{CA} échangées par une mole de gaz.

5) En déduire le travail et la quantité de chaleur échangés par le système au cours du cycle. Commenter ces résultats.

Solution

1) La représentation du cycle dans un diagramme (P,V) donne :



2) Le gaz subit une détente isobare de l'état $A(P_0,V_0,T_0)$ à l'état $B(P_0,2V_1,T)$ Pour trouver la température T à laquelle s'effectue la compression isotherme, on applique la loi des gaz parfaits :

$$P_0V_0 = RT_0 \quad \text{et} \quad P_0 2V_0 = RT \text{ , d'où } \boxed{T = 2T_0}$$

La pression maximale est atteinte à la fin de l'isotherme, c'est-à-dire au point C.

En écrivant l'équation d'état du gaz parfait, on obtient : $P_C V_0 = 2RT_0$,

or $P_0 V_0 = RT_0$. On en déduit : $\boxed{P_C = 2P_0}$

3) Calculons les travaux échangés par le gaz au cours de chaque transformation.

– **<u>Détente isobare AB :</u>**

au cours de l'isobare AB, la pression est constante : $P = P_0$, donc

$$W_{AB} = -\int_A^B PdV - \int_{V_0}^{2V_0} P_0 dV = -P_0(2V_0 - V_0) = -P_0 V_0$$

Donc $\boxed{W_{AB} = -P_0 V_0}$

– **<u>Compression isotherme BC</u> :**

sur l'isotherme BC, la pression est donnée par la loi des gaz parfaits :

$P = \dfrac{2RT_0}{V}$, donc

$$W_{BC} = -\int_B^C PdV = -2RT_0 \int_{2V_0}^{V_0} \frac{dV}{V} = -2RT_0 \ln\frac{1}{2}$$

En tenant compte de l'équation $2RT_0 = 2P_0V_0$, il vient :

$$W_{BC} = 2P_0V_0 \ln 2 \quad \text{donc} \quad \boxed{W_{BC} = RTLog2}$$

– **<u>Refroidissement isochore CA :</u>**

Sur l'isochore CA, , soit : $dV = 0$ et $W_{CA} = -\int_C^A PdV = 0$ donc $\boxed{W_{CA} = 0}$

4) Calculons les quantités de chaleur échangées par le gaz au cours de chaque transformation.

– **<u>Détente isobare AB :</u>**

La quantité de chaleur élémentaire reçue au cours de l'isobare AB est :

$\partial Q = C_P dT$ en intégrant, on obtient la quantité de chaleur totale :

$$Q_{AB} = C_P \int_{T_0}^{2T_0} dT = C_P(2T_0 - T_0) = C_P T_0 = \frac{C_P P_0 V_0}{R}$$ puisqe $RT_0 = P_0 V_0$

$$\boxed{Q_{AB} = \frac{C_P}{R} P_0 V_0}$$

Ou bien :

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = C_V(T - T_0) + P_0 V_0 = C_V T_0 + P_0 V_0 = \left(\frac{C_V}{R} + 1\right) P_0 V_0 = \frac{C_P}{R} P_0 V_0$$

– **<u>Compression isotherme BC</u> :**

Au cours de la compression isotherme BC, la variation d'énergie interne du gaz est nulle : $\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC} = 0$.

Comme $W_{BC} = 2P_0 V_0 \ln 2$,

Il vient :

$$\boxed{Q_{BC} = -W_{BC} = -2P_0 V_0 \ln 2}$$

– **<u>Refroidissement isochore CA :</u>**

Au cours de l'isochore CA, la quantité de chaleur élémentaire s'écrit :

$\partial Q = C_V dT$ Par intégration, on obtient :

$$Q_{CA} = C_V \int_{2T_0}^{T_0} dT = C_V(T_0 - 2T_0) = -C_V T_0 = -\frac{C_V P_0 V_0}{R}$$

$$\boxed{Q_{CA} = -\frac{C_V}{R} P_0 V_0}$$

5) Le travail W sur le cycle est donné par :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = P_0 V_0 (2\ln 2 - 1)$$

$$\boxed{W = P_0 V_0 (2Log2 - 1)}$$

La quantité de chaleur totale échangée au cours du cycle est donc

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_0 V_0 - 2 P_0 V_0 \ln 2 - \frac{1}{\gamma - 1} P_0 V_0$$, soit

$$\boxed{Q = P_0 V_0 (1 - 2\ln 2)}.$$

On peut aussi en déduit le travail échangé au cours du cycle :

$$W = -Q = P_0 V_0 (2\ln 2 - 1)$$

Remarque

Puisque 2ln2 > 1 alors W > 0 ; le gaz a donc reçu un travail W au cours du cycle. Ce résultat était prévisible car le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

Exercice 9 - Gaz de Van der Waals

Le méthane est assimilé à un gaz de Van der Waals $\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$.

La variation élémentaire de son entropie au cours d'une transformation réversible peut s'écrire :

$$\boxed{dS=\frac{C_V}{T}dT+\frac{l}{T}dV}$$ où C_V et l sont les coefficients calorimétriques.

1) Montrer à l'aide de la relation de Clapeyron $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ que C_V est indépendant du volume V ; on admettra que C_V est aussi indépendant de la température.

2) Montrer que : $\boxed{l=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

3) Exprimer l en fonction de R, T, V, b et n.

4) En déduire l'expression de la variation d'énergie interne ΔU entre deux états 1 et 2 en fonction de C_V, n, a, V_1, V_2, T_1 et T_2.

Solution

1) $\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$ et $P=\frac{nRT}{(V-nb)}+\frac{an^2}{V^2}$ donc $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{(V-nb)}$ et

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{nR}{(V-nb)}\right]_V=0$$

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V=0$. Donc C_V est indépendant du volume.

2) $\delta Q=C_V dT+l dV$ et $dU=\delta Q-p dV$

Donc $dU=C_V dT+(l-p)dV$

En utilisant la relation de Cauchy : $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\frac{\partial}{\partial T}(l-p)_V=\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (1)

Même chose pour $dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{l}{T}\,dV$:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{l}{T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2} \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T} \quad (2)$$

La comparaison des deux expressions (1) et (2) donne : $\boxed{l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

<u>Autres méthodes :</u>

A) $\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP$ **et**

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

$$\partial Q = \left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l\right]dV + C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \quad \textbf{et}$$

$$\partial Q = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left[C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h\right]dP$$

Donc $C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + l = C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ **d'où** $C_P - C_V = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Or d'après la relation de Mayer on sait que $C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

On tire que : $\boxed{l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

B) F=U-TS et dF=dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS – SdT

donc dF = -PdV – SdT

Et en utilisant la relation de Cauchy on tire la relation de Maxwel : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{l}{T}dV \quad \textbf{et} \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \textbf{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial PS}{\partial T}\right)_V$$

D'où $\boxed{1 = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$

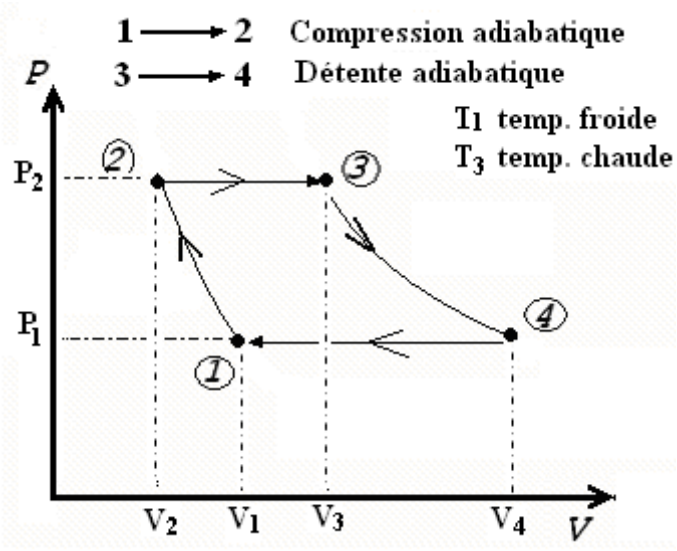
3) $1 = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V - nb}$.

4) $dU = C_V dT + \left(\frac{nRT}{V - nb} - p\right) dV$.

Après intégration, on obtient : $\boxed{\Delta U = C_V\left(T_2 - T_1\right) - an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}$

Exercice 10 - Turbine à gaz

On se propose d'étudier le fonctionnement et les performances d'une machine thermique (turbine à gaz à combustion externe) dans laquelle un gaz que l'on supposera parfait décrit en circuit fermé les opérations réversibles suivantes portées sur le diagramme (P,V) :



1) Déterminer en fonction de P_1, P_2, T_1, T_3 et γ les volumes V_1, V_2, V_3, V_4 d'une mole de gaz dans les états 1, 2, 3, 4 ainsi que les températures T_2 et T_4.

2) Préciser les quantités de chaleur Q et q échangées par une mole de gaz avec les sources chaude et froide, ainsi que le travail global W de cette mole au cours du cycle.

3) Exprimer en fonction de γ et $r = \frac{P_2}{P_1}$ le rendement théorique η_{th} de cette machine. Le rapport r étant imposé par les limites de résistance de l'installation.

4) Avec lequel des trois gaz suivants obtiendra-t-on le meilleur rendement ?

Argon γ = 1,667; Air γ = 1,40; Dioxyde de Carbone γ = 1,31.

Solution

1) $V_1 = \frac{RT_1}{p_1}$; $V_2 = V_1(\frac{p_1}{p_2})^{1/\gamma} = RT_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} p_2^{-1/\gamma}$;

$T_2 = T_1(\frac{p_1}{p_2})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$; $V_3 = \frac{RT_3}{p_2}$

$V_4 = V_3(\frac{p_2}{p_1})^{1/\gamma} = RT_3 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} p_1^{-1/\gamma}$; $T_4 = T_3(\frac{p_2}{p_1})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

2) $Q = C_{pM}(T_3 - T_2) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$; $q = C_{pM}(T_1 - T_4) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4)$.

$W = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_1 + T_2 - T_3)$

3) $\eta_{th} = 1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$, Argon $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}4$; Air $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}286$;

Dioxyde de Carbone $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}237$

4) Le meilleur rendement sera obtenu avec l'Argon.

Exercice 11 -Mélange de trois gaz.

On mélange du dihydrogène H_2 (V_1 =2,25 L ; p_1 =0,3 bar, T_1 =293 K), du diazote N_2 (V_2 =1,45 L ; P_2 =0,8 bar, T_2 =280 K) et de l'hélium (V_3 =3,5 L ; P_3 = 0,5 bar, T_3 =285 K).

Données : masse molaire en g/mol H_2 = 2 ; N_2 = 28 ; He =4. R=8,314 J/K.mol.

1) Calculer la quantité de matière de chaque gaz (mol et masse en g) supposé parfait.

2) On introduit les 3 gaz dans un récipient unique de volume V=6 L; lors de l'opération l'énergie interne du mélange se conserve. Calculer la température et la pression finale du mélange.

3) Calculer la fraction molaire et la pression partielle de chaque gaz dans le mélange.

4) Calculer la capacité thermique à volume constant sachant que pour un gaz parfait monoatomique Cv=3R/2 et pour un gaz parfait diatomique Cv=5R/2.

Solution

1) Quantité de matière en mol : *utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.*

Exprimer les pressions en pascal : 1bar =1,013 10^5 Pa.

Exprimer les volumes en m^3 : 1 m^3 =1000 L.

$n_1 = p_1V_1 /(RT_1) = 0,3*1,013\ 10^5 *2,25\ 10^{-3} / (8,314*298) = 0,0276$ mol

De même : n_2 = 0,0498 mol et n_3 = 0,0739 mol

Multiplier par la masse molaire (g mol^{-1})

$$\mathbf{m_1 = 0,0276*2 = 0,0554\ g\ H_2;}$$

$$\mathbf{m_2 = 0{,}0498 * 28 = 1{,}39 \text{ g de } N_2 ;}$$

$$\mathbf{m_3 = 0{,}0739 * 4 = 0{,}265 \text{ g He.}}$$

2) * La variation globale d'énergie interne est nulle

$n_1\, C_{1v}(T-T_1) + n_2\, C_{2v}(T-T_2) + n_3\, C_{3v}(T-T_3) = 0$

$C_{1v}=C_{2v}=2{,}5\ R$ *gaz diatomique)* et $C_{3v}=1{,}5\ R$*(gaz monoatomique)*

$(2{,}5\ n_1+2{,}5\ n_2+1{,}5\ n_3)RT = (2{,}5\ n_1T_1+2{,}5\ n_2T_2+1{,}5\ n_3T_3)R$

$$\mathbf{T = 284{,}78\ K}$$

* La quantité de matière en moles se conserve :

$pV / T = p_1V_1 / T_1 + p_2V_2 / T_2 + p_3V_3 / T_3$

$p = T/V\ (p_1V_1 / T_1 + p_2V_2 / T_2 + p_3V_3 / T_3)$

$$\mathbf{p = 0{,}598\ bar}$$

3) * fraction molaire : $x_i = n_i / n$

$$\mathbf{x_1 = 0{,}0276 /(0{,}0276 + 0{,}0498 + 0{,}0739) = 0{,}18}$$

$$\mathbf{x_2 = 0{,}33 \text{ et } x_3 = 0{,}49.}$$

On vérifie que $x_1+x_2+x_3$ est bien égale à 1.

* Pression partielle d'un gaz dans le mélange : $p_i = x_i\, p$

$$\mathbf{p_1 = 0{,}18 * 0{,}597 = 0{,}107\ bar}$$

$$\mathbf{p_2 = 0{,}197 \text{ bar et } p_3 = 0{,}293 \text{ bar .}}$$

4) La capacité thermique à volume constant du mélange est égale à la somme des capacités thermiques à volume constant des constituants du mélange :

$$nC_v = R(2{,}5\ n_1+2{,}5\ n_2+1{,}5\ n_3)$$

$$\mathbf{nC_v = 2{,}53\ J\ K^{-1}.}$$

Exercice 12 - Energie de Helmholtz

1) A l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz et de l'expression de l'enthalpie H d'un gaz parfait (tel que les capacités calorifiques molaires à pression C_P et à volume constants C_V sont constantes), établir la relation G(T) exprimant l'enthalpie libre d'une quantité n de gaz parfait en fonction de la température, la pression étant constante.

En déduire l'expression de l'entropie, en fonction de la température, S(T).

2) Etablir de la même façon l'expression de l'énergie de Helmholtz F(T) en fonction de la température, à volume constant, à partir de l'expression de l'énergie interne U(T).

Solution

1) Relation de Gibbs-Helmholtz pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \textbf{(1)} .$$

et $H = nC_P T + A$ **(2)** A une constante ;

$$\textbf{(1)} \text{ et } \textbf{(2)} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -nC_p\frac{1}{T} - \frac{A}{T^2}$$

$$\Longrightarrow -\frac{G}{T} - \frac{G_0}{T_0} = \left(-nC_P LogT + \frac{A}{T}\right) - \left(-nC_P LogT_0 + \frac{A}{T_0}\right)$$

$$\Longrightarrow \boxed{G(T) = -nC_P TLogT + \left(nC_P LogT_0 - \frac{A}{T_0} + \frac{G_0}{T_0}\right)T + A}$$

Or $\boldsymbol{S} = -\left(\dfrac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{P}} \Longrightarrow S(T) = nC_P LogT - nC_P LogT_0 + \dfrac{A}{T_0} - \dfrac{G_0}{T_0} + nC_P$

$$S(T) = nC_P Log\frac{T}{T_0} + \frac{H_0}{T_0} - \frac{G_0}{T_0}$$

Puisque $H_0 = nC_P T_0 + A$ et $G_0 = H_0 - T_0 S_0$

$$\boxed{S(T) = nC_P Log\frac{T}{T_0} + S_0}$$

2) $U = nC_V T + B$ et $\left(\dfrac{\partial\left(\dfrac{F}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\dfrac{U}{T^2}$

de la même façon on établit :

$$\boxed{F(T) = -nC_V LogT + \left(nC_V LogT_0 - \frac{B}{T_0} + \frac{F_0}{T_0}\right)T + B}$$

Exercice 13- Entropie

1) Lors d'un processus réversible d'un état (T_1, V_1, P_1) à un état (T_2, V_2, P_2), déterminer l'équation exprimant la variation d'entropie du gaz parfait en fonction de T et V puis en fonction P et V.

2) Deux récipients d'une même capacité sont séparés par un robinet; un de ces récipients contient 1 mole de gaz parfait, tandis que le second est vide. Evaluer ΔS dans la transformation qui aura lieu immédiatement après l'ouverture du robinet.

Solution

1) On sait que $dU = \partial Q + \partial W$ lors d'un processus réversible $\Longrightarrow$

$$dU = \partial Q - PdV \Longrightarrow \partial Q = dU + PdV = C_V dT + PdV$$

Or $dS = \dfrac{\partial Q}{T} \Longrightarrow dS = C_V \dfrac{dT}{T} + nR\dfrac{dV}{V}$ (pour un gaz parfait PV=nRT)

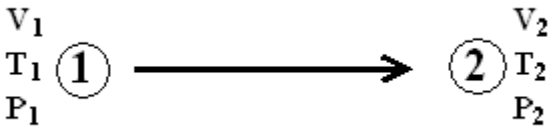
$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S = C_V Log\frac{T_2}{T_1} + nRLog\frac{V_2}{V_1}} \qquad \Delta S(T,V)$$

D'un autre côté $V_1 = \dfrac{nRT_1}{P_1}$ et $V_2 = \dfrac{nRT_2}{P_2} \Longrightarrow \dfrac{P_2V_2}{P_1V_1} = \dfrac{T_2}{T_1}$

$$\Longrightarrow \Delta S = C_V Log\frac{P_2}{P_1} + (C_V + nR)Log\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S = C_V Log\frac{P_2}{P_1} + C_P\frac{V_2}{V_1}} \qquad \Delta S(T,P)$$

2)



Transformation isotherme $\Longrightarrow T_1 = T_2$

$$\Delta S(T,V) \Longrightarrow \Delta S = C_V Log1 + nRLog2$$

$$\boxed{\Delta S = nRLog2}$$

$$\Delta S = 8{,}31 \times Log2 \Longrightarrow \boxed{\Delta S = 5{,}76 JK^{-1}}$$

Exercice 14 - Relations fondamentales de la thermodynamique

La variation de l'énérgie libre en fonction du volume, lors d'un changement isotherme, est donnée par la relation suivante : $\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T = -P$

1) Démontrer cette relation à partir des lois thermodynamiques.
2) En déduire la relation suivante : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$
3) Donner l'expression de ΔU pour un gaz de Van Der Waals.
4) Montrer que lors d'une détente réversible isotherme d'un gaz de Van Der Waals de l'état 1 à l'état 2 :

$$\Delta S = nRLog\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)$$

5) Calculer ΔU et ΔS pour la détente réversible isotheme à 298,15 K de 1 à 30 littres d'une mole de propane, considéré comme gaz de Van Der Waals.

Donées : a = 0,8779 Pa.m^6.mol^{-2} et b = 0,0677 l.mol^{-1}

6) Donner l'expression de la fonction d'état F :

***a)** si le gaz est parfait ;

*** b)** s'il obéit à l'équation d'état de Van der Waals.

7) On réalise une compression isotherme amenant le fluide du volume V au volume V'.

a) Exprimer la variation d'énergie libre

* pour le gaz parfait

* pour le gaz de Van der Waals.

b) Comparer, dans les deux cas, avec le travail reçu par le gaz au cours d'une compression isotherme réversible.

8) Comparer la variation d'énergie libre et la variation d'enthalpie libre d'un gaz parfait à température constante.

Solution

1) $F = U - TS \Rightarrow$

$$dF = \Delta U - TdS - SdT = -PdV + \partial Q - TdS - SdT$$

Or pour une transformation réversible $dS = \dfrac{\partial Q}{T}$

Donc $dF = -PdV - SdT$ et $dF = \left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T = -P}$$

2) Pour un processus réversible : $dU = TdS - PdV$ et

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

Donc $dU = T\left[\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT\right] - PdV$

$dU = \left[T\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]dV + \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$ Or $dU = \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$

D'où $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]$

D'un autre côté, d'après les relations de Maxwell : $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

On trouve : $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - P\right]}$

<u>Autre méthode :</u>

$$F = U - TS \text{ et } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \Longrightarrow \left(\frac{\partial (U - TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \text{ puisque } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

3) Pour un gaz de Van der Walls : $P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \text{ donc } dU = \left(\frac{nR}{V - nb}T - P\right)dV = \frac{an^2}{V^2}dV$$

$$\Delta U = an^2\Delta\left(-\frac{1}{V}\right) = an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) \text{ donc } \boxed{\Delta U = an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)}$$

4) Pour un gaz de Van der Walls : $P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \text{ et on sait que } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \text{ Donc } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V - nb}$$

D'autre part : $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$

Et à T constante $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} dS = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{nR}{V - nb}\right)dV = nRLog\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S = nRLog\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)}$$

5) T = 298,15 K ; $V_1 = 1\ l$; $V_2 = 30\ l$; n = 1 mole

a = 0,8779 Pa.m^6.mol^{-2} et b = 0,0677 l.mol^{-1}

$$* \ \Delta U = an^2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) = 0{,}8779 \times 1^2\left(\frac{10^3}{1} - \frac{10^3}{30}\right)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta U = 848{,}64\, Jmol^{-1}}$$

$$* \ \Delta S = 1 \times 8{,}31 Log\left(\frac{30 - 0{,}0677}{1 - 0{,}0677}\right)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\Delta S = 28{,}83\, JK^{-1} mol^{-1}}$$

6) **<u>* Gaz parfait</u>** : $PV = nRT$ et $dF = -PdV$ à T = Cte

$$\Longrightarrow dF = -nRT\frac{dV}{V}$$

$$\Longrightarrow \boxed{F = -nRTLogV + A}$$ avec A constante qui dépend de T

<u>* Gaz de Van der Walls</u> :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Longrightarrow P = \frac{RT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

Donc $dF = -\left[\frac{RT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2}\right]dV$ à T = Cte

$$\Longrightarrow \boxed{F = -nRTLog(V - nb) - \frac{an^2}{V} + B}$$ avec B constante qui dépend de T

7) Compression isotherme : **V** $\longrightarrow$ **V'**

a) **<u>Gaz parfait</u>** : $$\boxed{\Delta F = -nRTLog\frac{V'}{V}}$$

<u>Gaz de Van der Walls</u> :

$$\boxed{\Delta F = -nRTLog\frac{\left(V' - nb\right)}{\left(V - nb\right)} + an^2\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V'}\right)}$$

b) Compression isotherme réversible:

$\partial W = -PdV$ et $dF = -PdV \Longrightarrow \partial W = dF$

$\Longrightarrow \boxed{W = \Delta F}$ Valable pour les deux types de gaz

8) Selon les relations fondamentales on :

$dG = -SdT + VdP$ et à T = Cte $dG = VdP$

Pour un gaz parfait à T = Cte on a : PV = Cte

$\Longrightarrow PdV + PdV = 0 \Longrightarrow PdV = -PdV$

Or on sait que $dG = PdV$ et $dF = -PdV$ à T = Cte

$\Longrightarrow dG = dF$

$\Longrightarrow \boxed{\Delta G = \Delta F}$ Valable pour un gaz parfait.

Exercice 15 - Etude de l'acide citrique et l'acide malique

Les enthalpies de combustion de l'acide citrique anhydre $C_6H_8O_7$ et de l'acide malique $C_4H_6O_5$ sont respectivement -1985 kJ mol^{-1} et - 1340 kJ mol^{-1}. Quelle est l'enthalpie de conversion de l'acide citrique en acide malique à 25 °C ?

$$C_6H_8O_7 + 2H_2O_{\ liq} \longrightarrow C_4H_6O_5 + 3H_2 + 2\ CO_2. \quad \Delta H$$

Solution

$C_6H_8O_7 + 4{,}5\ O_2$ -->$6\ CO_2 + 4\ H_2O$ liq -1985 kJ mol^{-1} **(2)**

$C_4H_6O_5 + 3\ O_2$ -->$4\ CO_2 + 3\ H_2O$ liq -1340 kJ mol^{-1} **(3)**

$H_2 + 0{,}5\ O_2$--> H_2O liq -285 kJ mol^{-1} **(4)**

(1) = (2) -(3)-3* **(4)**

-1985-(-1340)-3*(-285) = 210 kJ mol^{-1}.

$$\Delta H = 210\ kJ\ mol^{-1}$$

Exercice 16 – Relations entre les coefficients thermoélastiques

Les variables d'état P, V et T sont reliées par une équation de type f(P,V,T)=0 appelée équation d'état. Les coefficients thermoélastiques d'un gaz sont définis par les relations suivantes :

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ Où α est le coefficient de dilatation isobare,

$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ β Coefficient de compressibilité isochore,

$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ χ Coefficient de compressibilité isotherme.

1) Montrer que : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$

2) Montrer que $\alpha = \beta\,\chi\,P$

3) Exprimer pour une mole de gaz le coefficient de dilatation à pression constante α et le coefficient de compressibilité isotherme χ.

a) Dans le cas où le gaz obéit à l'équation : $PV = RT\left(1+\frac{B}{V}\right)$ (B ne dépend que de T).

b) Dans le cas où le gaz obéit à l'équation : $\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$ (a et b Cte du gaz).

4) Montrer à partir des résultats de la question 3) a) que pour un gaz parfait $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi = \frac{1}{P}$

5) Même question à partir des résultats de la question 3) b).

6) **a)** Montrer que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi}$

b) Calculer alors l'élévation de pression dans un thermomètre en verre initialement rempli d'alcool, lorsque la température varie de 10 °C.

7) Quelle augmentation de pression faut-il exercer sur un liquide ou sur un solide pour supprimer sa dilatation ($\Delta V=0$) lors d'une élévation de température de 10 °C.

$$\textit{Données :}\ \alpha = 181.10^{-6}\,K^{-1}\ \ et\ \ \chi = 38{,}3.10^{-12}\,Pa^{-1}$$

Solution

1) $f(P,V,T) = 0$ $\qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$?

$f(P,V,T) = 0$ donc il existe deux autres fonctions g et h

$P = g(V, T)$ $\qquad \Longrightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$ (1)

$T = h(P,V)$ $\qquad \Longrightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$ (2)

La relation (2) dans (1) $\quad dP = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right] dV + \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}_{=1} dP$

$$\Longrightarrow \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right] = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Donc $\quad \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1}$ (3)

2) $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$; $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$\beta\chi = -\frac{1}{PV}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ or d'aprés (3) on a : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

donc $\beta\chi = -\frac{1}{PV}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Longrightarrow \beta\chi P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha$

d'où $\boxed{\alpha = \beta\chi P}$

3) a) On utilisera les propriétés suivantes : F(P,V,T)=0 ;

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \times \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \times \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

On calcule d'abord le coefficient de compressibilité isotherme, $\chi_T = -\frac{1}{V} \times \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{RT}{V} + \frac{RTB(T)}{V^2}\right] = -\frac{RT}{V^2} - 2\frac{RTB(T)}{V^3} = -\frac{RT}{V}\left(\frac{1}{V} + \frac{2B}{V^2}\right)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \times \left[-\frac{V}{RT} \times \left(V + \frac{V^2}{2B}\right)\right] = \frac{1}{RT\left(\frac{1}{V} + \frac{2B}{V^2}\right)} = \frac{1}{RT\left(\frac{V+2B}{V^2}\right)}$$

$$\boxed{\chi_T = \frac{V}{RT\left(1 + \frac{2B}{V}\right)}}$$

On calcule ensuite le coefficient β: $\beta = \frac{1}{P} \times \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (on dérivera l'expression de P par rapport à T puis on multipliera par 1/P avec $P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB(T)}{V^2}$). On obtient : $\beta = \frac{1 + \frac{B}{V} + \frac{T}{V} \times \frac{dB(T)}{dT}}{T\left(1 + \frac{B}{V}\right)}$

Or $$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \underbrace{-\frac{1}{V} \times \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{\chi} \times \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\beta P} = \chi\, \beta\, P$$

On remplace β et χ par leur expression et après simplification, on a:

$$\alpha = \frac{1 + \frac{B}{V} + \frac{T}{V} \times \frac{dB(T)}{dT}}{T\left(1 + \frac{2B}{V}\right)}$$

b) $\boxed{\chi = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}}$ et $\boxed{\alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}}$

4) gaz parfait $\Longrightarrow$ B=0 Donc $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi = \frac{1}{P}$

5) gaz parfait $\Longrightarrow$ a=0 et b=0 Donc $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi = \frac{1}{P}$

Vérification : Gaz parfait PV = nRT

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta\left(\frac{nRT}{P}\right)}{\delta T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta\left(\frac{nRT}{V}\right)}{\delta T}\right)_V = \frac{1}{P}\frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta\left(\frac{nRT}{P}\right)}{\delta P}\right)_T = -\frac{1}{V}nRT\left(-\frac{1}{P^2}\right) = \frac{1}{P}$$

Donc $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi = \frac{1}{P}$

6) a) D'après (3) on peut écrire : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P^{-1}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1}$

Or $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\alpha V}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\chi$ donc $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi}}$ (4)

b) D'après (4) on peut écrire : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\alpha}{\chi} \Longrightarrow \Delta P = \frac{\alpha}{\chi}.\Delta T$

$$\left.\begin{array}{l} \alpha = 181.10^{-6}\,K^{-1} \\ \chi = 38{,}3.10^{-12}\,Pa^{-1} \\ \Delta T = 10\ degré \end{array}\right\} \quad \Delta P = \frac{181.10^{-6}}{38{,}3.10^{-12}} \times 10 = 47.10^{+6}\,Pa$$

$$\boxed{\Delta P = 470\ bar}$$

7) On veut calculer l'augmentation de pression ΔP nécessaire lors d'une élévation de température ΔT=10 K pour supprimer sa dilatation, c'est-à-dire tel que ΔV=0. On écrit la forme différentielle dV en fonction de T et V :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \text{ et } \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ;\ \chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Donc $dV = \alpha V dT - \chi V dP = 0 \Rightarrow \alpha V dT = \chi V dP$

D'où $dP = \frac{\alpha}{\chi} dT$

Si α et χ sont indépendant de T on peut écrire : $\Delta P = \frac{\alpha}{\chi_T}\Delta T$

A.N. : $\Delta P = 47.10^{+6}\,Pa = 470 bar$

Exercice 17 - Cycle d'un gaz parfait : rendement

Une mole de gaz parfait subit les transformations réversibles suivantes :

> Etat (1) à état (2) compression adiabatique
>
> Etat (2) à état (3) dilatation à pression constante
>
> Etat (3) à état (4) détente adiabatique
>
> Etat (4) à état (1) refroidissement à volume constant

Chaque état est défini par la pression P_i, la température T_i et le volume V_i (i variant de 1 à 4).

On appelle γ le rapport des chaleurs molaires C_p/C_v.

On définit $a = V_1/V_2$ et $b = V_4/V_3$.

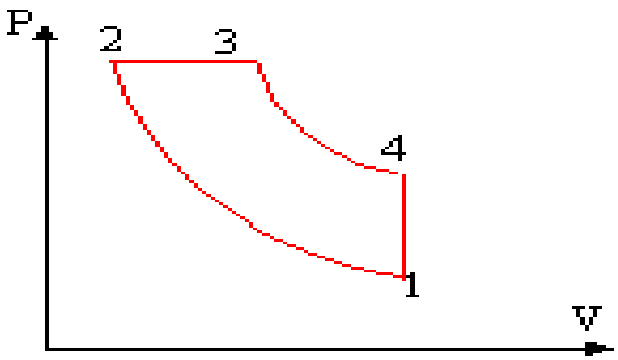
1) Représenter sommairement le cycle sur un diagramme de Clapeyron.
- Donner les expressions de la pression, du volume et de la température pour les états (2), (3) et (4), en fonction de P_1,V_1,T_1, a et b.
- Calculer numériquement ces valeurs.

2) Calculer les travaux et chaleurs échangés pour toutes les transformations subies. Préciser notamment le sens des échanges.

3) Proposer une expression pour le rendement r d'un moteur fonctionnant suivant ce cycle, en fonction des travaux et chaleurs échangés.
- Donner l'expression du rendement r en fonction de γ, a et b.
- Calculer γ et vérifier le valeur trouvée.

Données : $\gamma = 1{,}4$; $P_1 = 1{,}0.10^5$ Pa ; $a = 9$; $T_1 = 300$ K ; $b = 3$; $C_v = 20{,}8$ J/K/mol

Solution



1) <u>compression adiabatique</u> :

$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$ soit $P_2 = P_1(V_1/V_2)^{\gamma} = P_1a^{\gamma}$.

$P_2 = 10^5 * 9^{1,4} = 2,167\ 10^6$ Pa. **$P_2 = 2,167\ 10^6$ Pa.**

$V_1/V_2 = a$ d'où $V_2 = V_1/a$

avec $P_1V_1 = RT_1$ soit $V_1 = 8,31 * 300 / 10^5 = 0,025\ m^3$.

et $V_2 = RT_1 / (aP_1) = 0,025 / 9 = 2,77\ 10^{-3}\ m^3$. **$V_2 = 2,77\ 10^{-3}\ m^3$**

$P_2V_2 = RT_2$ soit $T_2 = P_1a^{\gamma}RT_1 / (aRP_1)$

$T_2 = a^{\gamma-1}T_1 = 9^{0,4} * 300 = 722,4$ K. **$T_2 = 722,4$ K.**

<u>Dilatation à P= Cte</u> :

$P_3 = P_2$; $V_3 = 8,33\ 10^{-3}\ m^3$ (calcul ci dessous)

$P_3V_3 = RT_3$ d'où $T_3 = P_2V_3 / R = P_1a^{\gamma}V_1 / (Rb)$

$T_3 = 10^5 * 9^{1,4} * 0,025 / (8,3*3) = 2176$ K. **$T_3 = 2176$ K**

<u>Détente adiabatique</u> :

$P_3V_3^{\gamma} = P_4V_4^{\gamma}$ soit $P_4 = P_3(V_3/V_4)^{\gamma} = P_3/b^{\gamma} = P_1(a/b)^{\gamma}$

$P_4 = 10^5 * 3^{1,4} = 4,65\ 10^5$ Pa. **$P_4 = 4,65\ 10^5$ Pa**

$V_4/V_3 = b$ d'où $V_3 = V_4/b = V_1/b = 0,025 / 3 = 8,33\ 10^{-3}\ m^3$

$V_3 = 8,33\ 10^{-3}\ m^3$

avec $P_4V_4 = RT_4$ soit $T_4 = P_4V_1 / R = P_1(a/b)^{\gamma} V_1 / R$.

$T_4 = 10^5*3^{1,4} *0,025 /8,31 = 1402$ K. **$T_4 = 1402$ K**

2)

Travail et chaleur échangés (1) --> (2) :

adiabatique, donc pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

travail : $W_{12} = (P_2V_2 - P_1V_1) / (\gamma-1)$

$W_{12} = (21,67\ 10^5*2,77\ 10^{-3} - 10^5*0,025) / 0,4 =$ 8 756 J. (reçu)

Travail et chaleur échangés (2) --> (3) :

pression constante donc $W_{23} = -P_2 (V_3-V_2)$

$W_{23} = -21,67\ 10^5 (8,33 - 2,77)10^{-3} =$ - 12 048 J (cédé à l'extérieur)

variation d'énergie interne du gaz $C_v (T_3-T_2)$

$\Delta U = 20,8 (2176-722,4) =$ 30 235 J

$Q_{23} = \Delta U - W_{23} = 30\ 235 - (-12\ 048) =$ 42283 J (reçu)

Travail et chaleur échangés (3) --> (4) :

adiabatique, donc pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

travail : $W_{34} = (P_4V_4 - P_3V_3) / (\gamma-1)$

$W_{34} = (4,65\ 10^5*25\ 10^{-3} - 21,67\ 10^5*8,33\ 10^{-3}) / 0,4 =$ -16 065 J. (perdu)

Travail et chaleur échangés (4) --> (1) :

volume constant donc $W_{41} = 0$

la chaleur échangée est égale à la variation d'énergie interne du gaz

$Q_{41} = C_v(T_1-T_4)$

$Q_{41} = 20,8 (300-1402) =$ -22 922 J. (cédé à l'extérieur)

3) Rendement :

Il représente le taux de conversion en travail de l'énergie thermique reçue.

énergie thermique reçue = 42 283 J

travail fourni - travail reçu : -16065 -12048 + 8756 = - 19357 J

rendement = - (- 19357)/ 42 283 **= 0,46.**

autre méthode : $1 + Q_2 / Q_1$ avec

Q_1 chaleur reçue et Q_2 chaleur cédée.

1 + (-22 921) / 42 283 = 1 - 0,54 **= 0,46.**

Exercice 18 - Transfert d'énergie - calorimètre

1. Un calorimètre contient 100 g d'eau à 20°C. On y verse 80 g d'eau à 50°C. Quelle serait la température d'équilibre θ_1 si la capacité du calorimètre et accessoires était négligeable ?

2. En réalité la température d'équilibre est de 30,8°C. Déterminer la capacité thermique du calorimètre et ses accessoires. On utilisera cette valeur arrondie à l'entier le plus proche dans les questions suivantes.

3. On considère de nouveau ce calorimètre qui contient 100 g d'eau à 20°C. On y plonge un morceau d'aluminium de masse m=27g initialement placé dans de l'eau en ébullition. La température d'équilibre se stabilise à 23,2°C. En déduire la capacité thermique massique de l'aluminium.

4. On considère de nouveau ce calorimètre qui contient 100 g d'eau à 20°C. On y plonge un morceau de cuivre de masse m=48g initialement placé dans une étuve à 147°C. Déterminer la température d'équilibre.

5. On considère de nouveau ce calorimètre qui contient 100 g d'eau à 20°C. On y plonge un morceau de glace de masse m=20g initialement placé dans un congélateur à -18°C. Calculer la température d'équilibre.

   Données : capacité thermique massique :J $kg^{-1}K^{-1}$ eau : 4180 ; glace : 2100 ; cuivre 390. Chaleur latente de fusion de la glace : 335 kJ kg^{-1}.

Solution

1) On note x la température finale, à l'équilibre thermique.

Énergie cédée par l'eau chaude : 0,08 *4180(50-x) = 16720-334,4 x J

Énergie gagnée par l'eau froide : 0,1* 4180*(x-20) = 418 x -8360 J

S'il n'y a pas de pertes vers l'extérieur 16720-334,4 x = 418 x -8360

Température d'équilibre : 33,3°C.

2) Énergie cédée par l'eau chaude : 0,08 *4180(50-30,8) = 6420,5 J

Énergie gagnée par l'eau froide : 0,1* 4180*(30,8-20) = 4514,4 J

énergie gagnée par le calorimètre : 6420,5-4510,4 = 1906,1 J ; 1906,1 = y (30,8-20) ; y = 176,5

Capacité thermique du calorimètre : <u>176,5 J</u> K^{-1}.

3) Énergie gagnée par l'eau et le calorimètre : (0,1*4180 + 176,5) (23,2-20) = 1902,4 J

Énergie cédée par l'aluminium : *27 g = 0,027 kg. ;*

0,027 * x (100-23,2) =2,0736 x

Pertes vers l'extérieur négligeables: 1902,4 = 2,0736 x ; x= 917

Capacité thermique massique de l'aluminium : <u>917 J</u> K^{-1} kg^{-1}.

4) x: température d'équilibre. Énergie gagnée par l'eau et le calorimètre : (0,1*4180 + 176,5) (x-20) = 594,5 x-11890

Énergie cédée par le cuivre : *48 g = 0,048 kg. ;* 0,048 * 390* (147-x) =2751,8-18,72 x

Pertes vers l'extérieur négligeables: 594,5 x-11890=2751,8-18,72 x ; x= 23,9

Température d'équilibre :<u>23,9°C</u>.

5) On fait l'hypothèse que toute la glace est fondue: la température d'équilibre sera donc supérieure ou égale à zéro.

Si le calcul donne une valeur négative, alors l'hypothèse de départ est fausse, on devra en formuler une autre (glace en partie fondue par exemple.

x: température finale à l'équilibre thermique.

Énergie cédée par l'eau et le calorimètre : (0,1*4180 + 176,5) (20-x) = 11890-594,5 x

Energie gagnée par la glace:

- pour se réchauffer jusqu'à 0°C: 0,02*2100*(18-0)= 756 J

- pour fondre à °C : 0,02*335 000 =6700 J

- pour réchauffer le liquide résultant de la fonte :

$0,02*4180*(x-0) = 83,6\ x$

Pertes négligeables vers l'extérieur : $11890-594,5\ x = 756+6700+83,6\ x$;

$x = 6,5°C$

Température d'équilibre : <u>6,5°C</u>.

Exercice 19 - Réchauffer une boisson avec de la vapeur d'eau

Le percolateur est un appareil utilisé pour chauffer rapidement les boissons. Il projette à l'intérieur de celles-ci un jet de vapeur d'eau à 100°C.

Un petit récipient contient 200mL d'une boisson chocolatée prise dans un réfrigérateur à la température de 5°C. On veut porter la température de cette boisson à 55°C en utilisant le percolateur. Calculer la masse m de vapeur d'eau nécessaire.

On néglige les pertes énergétiques ainsi que la capacité thermique du récipient.

On donne :

- *la chaleur latente de vaporisation de l'eau : Lv= 2261 kJ par kg*
- *la masse volumique de la boisson chocolatée, assimilée à l'eau : 1000 kg par mètre cube*
- *la capacité thermique massique de la boisson, assimilée à l'eau : c= 4,18 kJ par kg par °C*

Solution

Énergie gagnée par la boisson : mc □ tf-ti)

On peut utiliser les degrés Celsius, car on fait une différence de température ; masse en kg =0,2 kg ; c = 4180 J kg^{-1} K^{-1}

Différence de température 55-5 = 50 °C ; énergie :0,2*4180*50 =41800 J

m kg de vapeur d'eau se condense à 100°C : ; 2 261 000 m Joules libérés

m kg d'eau issue de la vapeur se refroidit libérant : m*4180*(100-55) =188 100 m joules

Total libéré par la vapeur : 2,450 10^{6} fois la masse joules

L'énergie gagnée par la boisson est égale à l'énergie cédée par la vapeur d'eau
2,450 10^{6} * masse = 41800

m = 41800 / 2 450 000 = 0,017 kg ou 17 g de vapeur.

Exercice 20 - Mesure de la chaleur latente de fusion de la glace

- On pèse le calorimètre vide : $m_1 = 219,1$;
- On introduit l'eau froide et on pose l'ensemble : $m_2 = 365,7$ g ;
- On agite puis on mesure $T_1 = 20,4°C$;
- On ajoute le glaçon et on mesure la température lorsque celui-ci a entièrement fondu $T_f = 13,6$;
- On pèse l'ensemble : $m_3 = 378,7$g ;

a) Calculer L_f : chaleur de la fusion de la glace.

b) On ajoute un 2ème glaçon et on trouve $T_f = 8,1$ °C et $m_4 = 391,4$g. Calculer L_f.

Données : capacité thermique du calorimètre = 130 JK^{-1} ; capacité thermique massique de l'eau =4180 $JKg^{-1}K^{-1}$.

Solution

a) *Corps chauds* : calorimètre et eau, ils cèdent de l'énergie en se refroidissant de 20,4 à 13,6°

Masse d'eau : 365,7 -219,1 = 146,6 g

Capacité thermique des corps chauds :0,1466 *4180 + 130 = 742,8 J K^{-1}.
742,8*(20,4-13,6)= 5051 J

Corps froid : *glace et eau de fonte ;* il gagne de l'énergie

Masse du premier glaçon 378,7-365,7 = 13 g ; la glace fond et gagne (joule): 0,013 * L fusion

L'eau de fonte se réchauffe de 0 à 13,6 °C : 0,013*4180*13,6 =739 J

Pas de pertes vers l'extérieur 5051 = 739 +0,013 L fusion

L fusion = 331 700 J /kg

b) Même méthode avec le second glaçon en partant de 146,6 +13 g d'eau à 13,6°C

Corps chauds : calorimètre et eau, ils cèdent de l'énergie en se refroidissant de 20,4 à 13,6°

Masse d'eau : 146,6 +13 = 159,6 g

Capacité thermique des corps chauds :0,1596 *4180 + 130 = 797,1 J K^{-1}.
797,1*(13,6-8,1)= 4384 J

Corps froid : *glace et eau de fonte ;* il gagne de l'énergie

Masse du premier glaçon 391,4 -378,7 = 12,7 g ; la glace fond et gagne (joule): 0,0127 * L fusion

L'eau de fonte se réchauffe de 0 à 8,1 °C : 0,0127*4180*8,1 =430 J ; *pas de pertes vers l'extérieur*

4384 = 430 +0,0127 L fusion ; L fusion = 311 338 J /kg

Exercice 21 – Compression d'un piston

On dispose dans un cylindre fermé par un piston une certaine masse d'un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1{,}40$). Les parois du cylindre et du piston sont isolées et supposées imperméables à la chaleur. Dans les conditions initiales, le volume occupé par le gaz est $V_1 = 10\ l$, la pression est $p_1 = 10^5\ N.m^{-2}$ et la température $T_1 = 300\ K$.

1) Calculer la capacité calorifique C_V relative à cette masse de gaz.

2) On comprime ce gaz de manière réversible jusqu'à $p_2 = 10^6\ N.m^{-2}$.

a) Dans quelle(s) condition(s) la réversibilité est-elle réalisée ?

b) Calculer V_2 et T_2.

c) Calculer le travail W_{12} au cours de l'évolution.

3) On comprime maintenant le gaz en partant du même état initial (p_1, V_1, T_1) mais en appliquant brutalement $p_2 = 10^6\ N.m^{-2}$.

a) Que peut-on dire de la transformation ?

b) Exprimer le travail W_{13} échangé par le système de deux manières différentes.

c) En déduire la valeur de V_3 et T_3 en fin d'évolution ainsi que W_{13}. Comparer ces résultats à ceux de la question 2). Expliquer la différence.

4) On suppose que l'on retire l'isolant thermique qui entourait le cylindre, les parois deviennent perméables à la chaleur. On réalise un refroidissement isobare de l'état (p_2, V_3, T_3) à l'état (p_2, V_2, T_2). Calculer la quantité de chaleur échangée au cours de cette transformation.

Solution

1) $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$ gaz parfait $C_p - C_V = nR$

Par suite, $C_V = \dfrac{nR}{\gamma - 1}$; $C_p = \dfrac{nR\gamma}{\gamma - 1}$

En tenant compte de $n = \dfrac{p_1 V_1}{RT_1}$, on obtient $C_V = \dfrac{p_1 V_1}{(\gamma - 1)T_1}$

A.N. $C_V = 8{,}33\ J/K$

2)1) La réversibilité suppose une évolution suivant une suite continue d'états d'équilibre avec possibilité de revenir à l'état d'équilibre précédent pour le système et pour le milieu extérieur. Etats d'équilibre à " chaque instant " suppose égalité des pressions du système et du milieu extérieur s'il y a interaction mécanique et égalité des températures du système et du milieu extérieur s'il y a interaction thermique.

2)2) la compression est adiabatique réversible : elle est isentropique (conséquence directe du 2d principe).

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = C_V\left[\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V}\right]$$

$$S = C_V \mathrm{Ln}[TV^{\gamma - 1}] + S_0$$

$S = Cte$ □ $TV^{\gamma-1} = Cte$ soit aussi $pV^{\gamma} = Cte$ ou $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cte$ en introduisant dans la première expression l'équation d'état $pV = nRT$

$V_2 = V_1\left(\dfrac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma}$ et $T_2 = T_1\left(\dfrac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

A.N. $V_2 = 1{,}93\,l$; $T_1 = 579{,}2\ K$

2)3) $\delta W_{12} = -p_e dV = -pdV$

$$W_{12} = -\int_1^2 pdV = -p_1 V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{p_0 V_0^{\gamma}}{\gamma - 1}[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma - 1}[p_2 V_2 - p_1 V_1]$$

suivant la transformation (ici adiabatique)

Soit $W_{12} = \frac{nR}{\gamma - 1}[T_2 - T_1] = C_V[T_2 - T_1]$

Ce résultat peut être établi directement (démonstration beaucoup plus élégante) par application du premier principe.

$\Delta U_1^2 = C_V[T_2 - T_1] = W_{12} + Q_{12} = W_{12}$ puisque la transformation est adiabatique. A.N. $W_{12} = 2326 J$

3)1) La compression adiabatique n'est plus réversible (il n'y a pas équilibre mécanique à chaque instant) et la pression extérieure est constamment p_2.

3)2) $\delta W_{13} = -p_2 dV$ $W_{13} = -p_2(V_3 - V_1)$

$W_{13} = \Delta U_1 = C_V(T_3 - T_1)$

3)3) $C_V(T_3 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(\frac{p_2 V_3}{nR} - \frac{p_1 V_1}{nR}) = -p_2(V_3 - V_1)$

soit $V_3 = \frac{V_1}{\gamma}[(\gamma - 1) + \frac{p_1}{p_2}]$ A.N. $V_3 = 3{,}57\, l$ et $T_3 = \frac{T_1}{\gamma}[1 + (\gamma - 1)\frac{p_2}{p_1}]$ A.N. $T_3 = 1071{,}4\ K$

A.N. $W_{13} = 6414 J$

Dans la transformation irréversible, le travail à fournir par l'opérateur extérieur est beaucoup plus important, la température finale est plus élevée.

4) La transformation est isobare, la quantité de chaleur échangée est égale à la variation d'enthalpie.

$Q_p = C_p(T_2 - T_3) = \gamma\, C_V(T_2 - T_3)$ A.N. $Q_p = -5729 J$

Exercice 22 - Transformations réversibles

Une mole de gaz parfait diatomique, initialement à la température et sous la pression, décrit un cycle constitué par les transformations réversibles suivantes: $P_1=10^5$ Pa

- une compression adiabatique AB jusqu'à la température T_2=320 K
- une compression isotherme BC jusqu'à la pression $2P_1$.
- une détente adiabatique CD ramenant le gaz à la température T_1.
- une détente isotherme DA.

1) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron (P,V) puis dans le diagramme entropique (T, S),

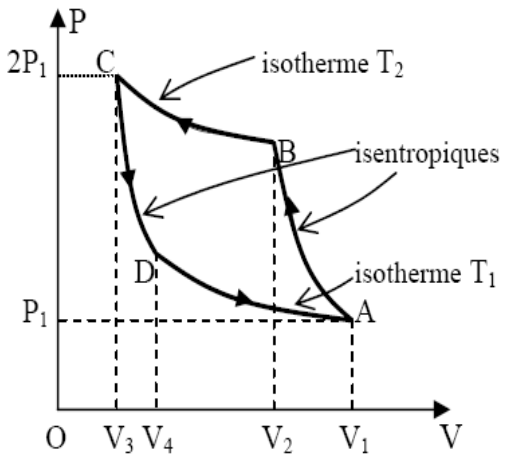
2) Calculer le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur au cours de chaque transformation.

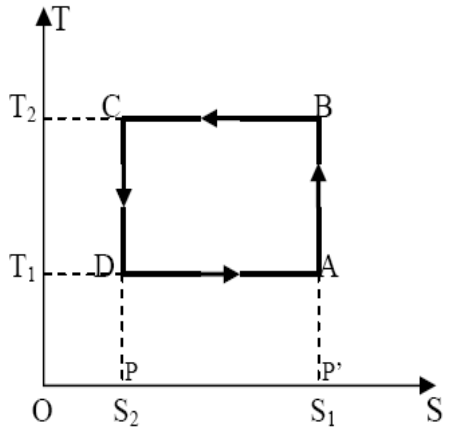
3) Quelles sont les quantités de chaleur échangées avec le milieu extérieur au cours de chaque transformation ? Vérifier les deux principes de la thermodynamique.

4) Sachant que ce cycle est celui d'une pompe à chaleur, calculer son coefficient de performance. *On donne* $R=8,32\ J.mol^{-1}.k^{-1}$.

Solution

1° Il s'agit d'un cycle de Carnot





Dans un diagramme (P, V), le cycle est constitué de deux morceaux de courbes AB et CD (avec l'équation des adiabatiques $PV^{\gamma} = Cste$) et de deux morceaux d'hyperboles BC et DA (avec l'équation des isothermes $PV = Cste$).
T_1 est la température de la source froide, T_2 celle de la source chaude. On passe d'un diagramme à l'autre en remarquant :

* qu'une transformation adiabatique réversible donc isentropique se traduit par une variation d'entropie nulle : $\Delta S_{AB} = \Delta S_{CD} = 0$; chacune des transformations AB et CD est représentée dans un diagramme entropique (T, S) par un segment vertical.
* que la compression (resp détente) isotherme s'accompagne d'un travail positif $W_{BC} > 0$ (resp négatif $W_{DA} < 0$), donc une perte de chaleur $Q_{BC} < 0$ (resp un gain de chaleur $Q_{DA} > 0$) et d'une diminution d'entropie $\Delta S_{BC} = S_C - S_B = \int_B^C \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{Q_{BC}}{T_2} < 0$ (resp un accroissement d'entropie $\Delta S_{DA} = \frac{Q_{DA}}{T_2} > 0$). De telles transformations sont représentées chacune dans un diagramme entropique (T, S) par un segment horizontal.

2° <u>Transformation AB</u> :
A l'état initial, le volume V_1 du gaz est donné par la loi des gaz parfaits :

$$P_1 V_1 = RT_1 \Rightarrow V_1 = \frac{RT_1}{P_1}.$$

Application numérique :

$$V_1 = \frac{8{,}32 \times 285}{10^5} = 23{,}7 \cdot 10^{-3}\ m^3.$$

On comprime le gaz, de façon adiabatique, de l'état $A(P_1, V_1, T_1)$ à l'état $B(P_2, V_2, T_2)$. La relation de Laplace $TV^{\gamma-1} = Cste$ (établie dans l'exercice 1) permet de calculer le volume V_2 :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/\gamma-1}. \qquad (1)$$

Application numérique :

le gaz étant diatomique, on a $\gamma = \frac{7}{5}$. Donc

$$V_2 = 23{,}7 \cdot 10^{-3} \times \left(\frac{285}{320}\right)^{5/2} = 17{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 .$$

L'équation d'état du gaz parfait fournit la pression P_2 dans l'état B :

$$P_2 V_2 = RT_2 \Rightarrow P_2 = \frac{RT_2}{V_2} .$$

Application numérique :

$$P_2 = \frac{8{,}32 \times 320}{17{,}7 \cdot 10^{-3}} = 1{,}5 \cdot 10^5\ \text{Pa} .$$

La variation d'énergie interne est :

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W_{AB} + Q_{AB} = W_{AB} \qquad \text{car } Q_{AB} = 0 .$$

On a, pour une mole de gaz parfait,

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} = C_v (T_2 - T_1) ;$$

or, la capacité calorique molaire isochore est $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$, donc

$$W_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1).$$

Application numérique :

$$W_{AB} = \frac{8{,}32}{0{,}4}(320 - 285) = 728\ \text{J} .$$

<u>Transformation BC</u> :

Le gaz subit une compression isotherme réversible de l'état $B(P_2, V_2, T_2)$ à l'état $C(2P_1, V_3, T_2)$. Le volume V_3 est obtenu à l'aide de la loi de Mariotte :

$$P_2 V_2 = 2P_1 V_3 \Rightarrow V_3 = V_2 \frac{P_2}{2P_1} .$$

Application numérique :

$$V_3 = 17{,}7 \cdot 10^{-3} \frac{1{,}5 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^5} \approx 13{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 .$$

Le travail élémentaire reçu par le gaz au cours de cette transformation réversible est :

$$\delta W = -P dV = -\frac{RT_2}{V} dV .$$

Par intégration, on obtient :

$$W_{BC} = -RT_2 \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} .$$

Application numérique :

$$W_{BC} = 8{,}32 \times 320 \ln \frac{17{,}7}{13{,}3} \approx 761\,\text{J}.$$

Transformation CD :

Pour cette transformation isentropique, le volume V_4 dans l'état $D(P_4, V_4, T_1)$ est tel que :

$$T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow V_4 = V_3 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/\gamma-1}. \qquad (2)$$

Application numérique :

$$V_4 = 13{,}3 \cdot 10^{-3} \left(\frac{320}{285}\right)^{5/2} \approx 17{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3.$$

Comme pour l'isentropique AB, le travail échangé avec le milieu extérieur s'écrit :

$$W_{CD} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2).$$

Application numérique :

$$W_{CD} = -W_{AB} = -728\,\text{J}.$$

Transformation DA :

Une démonstration analogue à celle utilisée lors de la transformation BC permet d'obtenir le travail échangé :

$$W_{DA} = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_1}.$$

Application numérique :

$$W_{DA} = 8{,}32 \times 285 \ln \frac{17{,}8 \cdot 10^{-3}}{23{,}7 \cdot 10^{-3}} \approx -679\,\text{J}.$$

3° - Au cours des évolution isentropiques AB et CD, les quantités de chaleur échangées avec le milieu extérieur sont nulles : $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$.

- Sur les deux isothermes BC et DA, la variation d'énergie interne du gaz est nulle. Donc,

$$Q_{BC} = -W_{BC} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} \qquad \text{et} \qquad Q_{DA} = -W_{DA} = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_1}.$$

Application numérique :

$$Q_{BC} = -761\,\text{J} \qquad \text{et} \qquad Q_{DA} = 679\,\text{J}.$$

Au cours du cycle ABCDA, la variation d'énergie interne du gaz s'écrit :

$$\Delta U = (W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}) + (Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}),$$

$$\Rightarrow \Delta U = W_{AB} + W_{CD} + (W_{BC} + Q_{BC}) + (W_{DA} + Q_{DA}) \qquad (\text{car } Q_{AB} = Q_{CD} = 0)$$

$$\Rightarrow \Delta U = W_{AB} + W_{CD} \qquad (\text{car } W_{BC} = -Q_{BC} \text{ et } W_{DA} = -Q_{DA})$$

soit

$$\Delta U = \frac{R}{\gamma - 1}(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1) + \frac{R}{\gamma - 1}(\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_2) = 0 .$$

Donc, le premier principe est vérifié car l'énergie interne ne varie pas au cours d'un cycle.

La variation d'entropie de l'univers s'écrit :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{sources} .$$

Or, la variation d'entropie du gaz au cours du cycle ABCDA est :

$$\Delta S_{gaz} = \Delta S_{\mathrm{AB}} + \Delta S_{\mathrm{BC}} + \Delta S_{\mathrm{CD}} + \Delta S_{\mathrm{DA}} \ ;$$

- au cours des isentropiques AB et CD : $\Delta S_{\mathrm{AB}} = \Delta S_{\mathrm{CD}} = 0$;
- au cours de l'isothermes BC : $\Delta S_{\mathrm{BC}} = \dfrac{Q_{\mathrm{BC}}}{\mathrm{T}_2} = \dfrac{R\mathrm{T}_2 \ln \dfrac{\mathrm{V}_2}{\mathrm{V}_3}}{\mathrm{T}_2} = R \ln \dfrac{\mathrm{V}_2}{\mathrm{V}_3}$;
- au cours de l'isothermes DA : $\Delta S_{\mathrm{DA}} = \dfrac{Q_{\mathrm{DA}}}{\mathrm{T}_1} = \dfrac{R\mathrm{T}_1 \ln \dfrac{\mathrm{V}_4}{\mathrm{V}_1}}{\mathrm{T}_1} = R \ln \dfrac{\mathrm{V}_4}{\mathrm{V}_1}$;

donc

$$\Delta S_{gaz} = R \ln \frac{\mathrm{V}_2}{\mathrm{V}_3} + R \ln \frac{\mathrm{V}_4}{\mathrm{V}_1} .$$

En tenant compte des équations (1) et (2), on en déduit immédiatement que

$$\frac{\mathrm{V}_2}{\mathrm{V}_3} = \frac{\mathrm{V}_1}{\mathrm{V}_4}, \qquad (3)$$

d'où

$$\Delta S_{gaz} = R \ln \frac{\mathrm{V}_2}{\mathrm{V}_3} - R \ln \frac{\mathrm{V}_1}{\mathrm{V}_4} = 0 ,$$

ce résultat était prévisible car l'entropie du gaz ne change pas au cours d'un cycle.

La variation d'entropie totale des sources est :

$$\Delta S_{sources} = \Delta S_C + \Delta S_F \ ;$$

- au cours de la phase isotherme BC, la source chaude de température T_2 reçoit de la part du gaz une quantité de chaleur $Q_C = -Q_{BC}$: $\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_2} = \frac{-Q_{BC}}{T_2} = -R\ln\frac{V_2}{V_3}$;
- au cours de la phase isotherme DA, la source froide de température T_1 fournit au gaz une quantité de chaleur $Q_F = -Q_{DA}$: $\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_1} = \frac{-Q_{DA}}{T_1} = -R\ln\frac{V_4}{V_1}$;

on en déduit, compte tenu de l'équation (3)

$$\Delta S_{sources} = -R\ln\frac{V_2}{V_3} - R\ln\frac{V_4}{V_1} = 0,$$

donc

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{sources} = 0.$$

Le deuxième principe est alors vérifié car la variation d'entropie de l'univers est nulle au cours d'un cycle réversible.

4° Dans le diagramme (P, V), l'aire du cycle correspond au travail total échangé par le gaz au cours du cycle : $A_{cycle} = W = -\oint_{cycle} PdV$. Ce travail est positif car le cycle parcouru dans le sens trigonométrique. Il s'agit donc d'un cycle **récepteur** ; on prend le cas d'une pompe à chaleur. Ce système reçoit du travail $(W > 0)$ et de la chaleur d'une source froide $(Q_{DA} > 0)$ et restitue cet ensemble sous forme de chaleur $(Q_{BC} < 0)$ à la source chaude. Le coefficient de performance est défini par :

$$e = \frac{gain}{dépense} = \frac{|chaleur\ fournie\ à\ la\ source\ chaude|}{travail\ reçu\ par\ la\ pompe\ à\ chaleur} = \frac{|Q_{BC}|}{W} ;$$

on donnera deux méthode permettant de calculer ce rapport .

<u>Première méthode</u>

D'après le premier principe, le travail reçu par le gaz au cours d'un cycle est :

$$W = -Q_{BC} - Q_{DA},$$

on en déduit

$$e = \frac{Q_{BC}}{Q_{BC} + Q_{DA}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}}. \qquad (4)$$

En remplaçant les expressions des quantités de chaleur Q_{BC} et Q_{DA}, calculées en 3°, dans l'équation (4), on obtient :

$$e = \frac{1}{1 + \left(RT_1 \ln\frac{V_4}{V_1} \Big/ RT_2 \ln\frac{V_2}{V_3} \right)}$$

ou encore, compte tenu de l'équation (3)

$$e = \frac{1}{1 - \left(RT_1 \ln \frac{V_1}{V_4} \Big/ RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} \right)} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

Application numérique :

$$e = \frac{320}{320 - 285} = 9{,}14 .$$

<u>Deuxième méthode</u>

Dans le diagramme (T, S), l'aire du cycle est associé à la chaleur totale échangé au cours du cycle. $A'_{cycle} = Q = \oint_{cycle} T dS$. Cette quantité de chaleur est négative car le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique.

On a :

$$e = \frac{|Q_{BC}|}{W},$$

or, puisque $W = -Q$ (ou bien $A_{cycle} = -A'_{cycle}$), il vient :

$$e = \frac{|Q_{BC}|}{|Q|} = \frac{\text{Aire du rectangle PP'BC}}{\text{Aire du rectangle DABC}} = \frac{(S_1 - S_2)T_2}{(S_1 - S_2)(T_2 - T_1)}$$

soit

$$e = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = 9{,}14 .$$

<u>Remarque :</u>

Nous aurions pu aussi utiliser directement la relation de Laplace relative à T et P : $\left(T^{\gamma} P^{1-\gamma} = Cste\right)$ pour calculer la pression P_2.

Exercice 23 – Variables d'état

On veut exprimer le volume V d'un corps en fonction de sa température T, et de sa pression P. On donne les coefficients calorimétriques :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ et } \lambda = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad .$$

1) Quelle est la relation qui lie dV à dT et dP ?

2) Un morceau de métal est pris à 20°C sous une pression de 1 atm. Déterminer la pression qu'il faut exercer sur ce morceau de métal pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à 30°C.

On donne : .$\alpha=5.10^{-5}$ K^{-1} et $\lambda=7.10^{-12}$ Pa ;

Solution

1)° La différentielle dV du volume du corps s'écrit : V(T, P).

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

En utilisant les coefficients calorimétriques $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et $\lambda = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, on obtient :

$$dV=\alpha VdT - \lambda VdP$$

2)° Lorsque le volume reste constant, la relation précédente s'écrit :

$$dP = \frac{\alpha}{\lambda} dT \quad .$$

En intégrant entre la température initiale et finale , il vient T_1T_2

$$P_2 - P_1 = \frac{\alpha}{\lambda}(T_2 - T_1),$$

soit

$$P_2 = P_1 + \frac{\alpha}{\lambda}(T_2 - T_1).$$

Application numérique :

$$P_2 = 10^5 + \frac{5 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 10^{-12}}(30 - 20) \approx 7{,}15 \cdot 10^7 \text{ Pa},$$

ou encore

$$P_2 = 715 \text{ atm}.$$

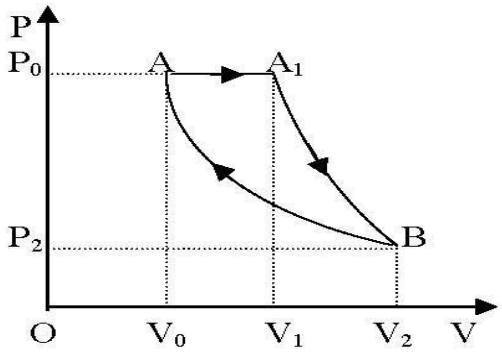
Exercice 24 – Transformation cyclique

On considère une mole de gaz parfait monoatomique supposé parfait occupant un état initial $A(P_0, V_0, T)$. On fait subir à ce gaz un cycle composé de:

– une transformation isobare AA_1. L'état A_1 étant caractérisé par (P_0, V_1, T_1) ;

– une transformation adiabatique A_1B. L'état B étant caractérisé par; (P_2, V_2, T) ;

– une transformation isotherme BA qui ramène le gaz à son état initial A.



Toutes ces transformations sont effectuées de façon réversible.

On posera $\alpha = \dfrac{V_2}{V_0}$; $\beta = \dfrac{T_1}{T}$ et $R = 8{,}32 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

1) Déterminer les travaux que le gaz échange avec le milieu extérieur:

a) W_1 au cours de la transformation AA_1 en fonction de *R*, β et T.

b) W_2 au cours de la transformation A_1B en fonction de *R*, β et T.

c) W_3 au cours de la transformation BA en fonction de *R*, α et T.

d) En déduire le travail W que le gaz échange avec le milieu extérieur au cours du cycle en fonction de R, α, β et T.

2) a) En utilisant une des propriétés des transformations adiabatiques, donner l'expression de β en fonction du rapport $\dfrac{V_2}{V_1}$ et $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$. On rappelle que $\gamma = \dfrac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique.

b) En déduire une relation simple qui relie α et β.

Solution

1)° a) $W_1 = RT(1-\beta)$

b) $W_2 = \frac{3}{2}RT(1-\beta)$;

c) $W_3 = RT\ln\alpha$;

d) $W = RT\left[\frac{5}{2}(1-\beta)+\ln\alpha\right]$.

2)° a) $\beta = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}}$;

b) $\alpha = \beta^{\frac{5}{2}}$.

Exercice 25 - gaz de Van der Waals

Le méthane est assimilé à un gaz de Van der Waals dont l'équation d'état pour une mole s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

On rappelle la relation mettant en jeu les coefficients calorimétriques et d'un fluide réel : C_V

$$TdS = C_V dT + ldV$$

1) Montrer à l'aide de la relation de Clapeyron $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ que C_V est indépendant du volume V ; on admettra que C_V est aussi indépendant de la température.

2) Exprimer l en fonction de *R*, T, V et *b*. On utilisera la relation de Clapeyron $l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

3) En déduire l'expression de la variation d'énergie interne U_2-U_1 entre deux états (V_1, T_1) et (V_2, T_2) en fonction de C_V, a, V_1, V_2, T_1 et T_2.

Solution

1) $\left(\frac{\partial^2 \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}^2}\right) = \frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}\left(\frac{R}{\mathrm{V}-b}\right)_\mathrm{v} = 0$. Donc $\left(\frac{\partial C_\mathrm{v}}{\partial \mathrm{V}}\right) = 0$; C_v est indépendant du volume.

2)

$$\ell = \mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{v} = \frac{R\mathrm{T}}{\mathrm{V}-b}.$$

3)

$$\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}\mathrm{T} + \left(\frac{R\mathrm{T}}{\mathrm{V}-b} - \mathrm{P}\right)\mathrm{d}\mathrm{V}$$

. Après intégration, on obtient :

$$U_2 - U_1 = C_{\mathrm{V}}\left(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_2\right) - a\left(\frac{1}{\mathrm{V}_2} - \frac{1}{\mathrm{V}_1}\right).$$

Exercice 26 – Gaz réel

Considérons une mole de gaz réel d'équation d'état :

$P(V-b)=RT$, b étant une constante caractéristique du gaz, et R la constante des gaz parfaits. La chaleur reçue par le gaz au cours d'une transformation réversible élémentaire peut s'écrire :

$$\partial Q = C_V dT + l dV = C_p dT + h dP$$

Le gaz n'est soumis qu'aux seules forces de pression.

1) Exprimer la variation d'énergie libre dF (en variables T, V) et d'enthalpie libre dG (en variables T, P) pour une transformation réversible élémentaire.

2) En déduire les expressions des coefficients calorimétriques l et h du gaz réel.

3) Montrer que C_V ne dépend pas du volume. On supposera que C_V ne dépend pas de la température, et on prendra $C_V = \frac{5}{2}R$.

4) Exprimer C_P-C_V en fonction de l et $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

En déduire l'expression de la capacité thermique molaire isobare C_P pour le gaz réel.

5) Déterminer à des constantes additives près, les expressions des grandeurs thermodynamiques molaires du gaz réel : l'énergie interne U(T), l'enthalpie H(T, P) et l'entropie S(T, P).

Solution

1) $dF = -PdV - SdT$; $dG = VdP - SdT$

2)

$$\ell = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} = P \quad ; \quad h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{RT}{P} = -(V-b).$$

3) est une DTE : dU $\left[\frac{\partial(\ell - P)}{\partial T}\right]_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$. Or , d'où $\ell = P\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right) = 0$;

est indépendant du volume. C_V

4° $C_P - C_V = \ell\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. D'où $C_P = \frac{5}{2}R + P \times \frac{R}{P} = \frac{7}{2}R$.

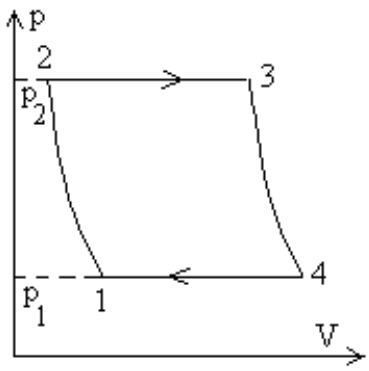
5° ; ; $U(T) = C_V T + cte$; $H(T, P) = C_P T + bP + cte$

$$S(T, P) = C_P \ln T + R \ln P + cte$$.

Exercice 27 – Cycle de Joule

Soit une machine thermique utilisant comme fluide l'air assimilé à un gaz parfait diatomique de masse molaire $M = 29\ g$. Cette machine fonctionne selon le cycle de la figure ci-contre, dit cycle de Joule composé de :

- deux transformations adiabatiques 1 → 2 et 3 → 4
- deux transformations isobares 2 → 3 et 4 → 1



Au cours desquelles le gaz se met progressivement en équilibre de température avec la source chaude à température T_3 ou la source froide à T_1.

A l'état 1, la pression est $p_1 = 10^5\ N.m^{-2}$ et la température est $T_1 = 300\ K$.
A l'état 3, la pression est $p_2 = 5\ 10^5\ N.m^{-2}$ et la température est $T_3 = 500\ K$.

1) Les évolutions 1 → 2 et 3→ 4 étant décrites de manière réversible, trouver une relation entre T_1, T_2, T_3 et T_4. Calculer T_2 et T_4.

2) Calculer pour une mole de gaz la quantité de chaleur Q_{23} échangée ainsi que la variation d'entropie au cours de l'évolution 2 → 3.

3) Calculer le travail W échangé par une mole au cours du cycle, en déduire le rendement de ce cycle. Comparer ce rendement à celui qu'on obtiendrait si la machine fonctionnait selon le cycle de Carnot entre les mêmes sources aux températures T_1 et T_3. Expliquer la différence.

Solution

1) $T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ et $T_4 = T_3\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

A.N. $C_{VM} = \frac{5}{2}R$, $C_{pM} = C_{VM} + R = \frac{7}{2}R$ et $\gamma = \frac{7}{5}$

$T_2 = 475,1\,K$; $T_4 = 315,7\,K$

2) $Q_{23} = C_{pM}(T_3 - T_2)$ et $S_3 - S_2 = C_{pM}\mathrm{Ln}\dfrac{T_3}{T_2}$

A.N. $Q_{23} = 724,6\,J$; $S_3 - S_2 = 30,6\,J/K$

3) $-W = C_{pM}(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)$

$$r = -\frac{W}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 0,37$$

$$r_c = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 0,4$$

Le rendement de Carnot est évidemment supérieur, de relativement peu puisque les températures évoluent peu suivant les transformations isobares où il y a échanges de chaleur.

Exercice 28 - turbine à gaz à combustion externe

On se propose d'étudier le fonctionnement et les performances d'une machine thermique (turbine à gaz à combustion externe) dans laquelle un gaz que l'on supposera parfait décrit en circuit fermé les opérations réversibles suivantes :

- le gaz initialement dans l'état (p_1, T_1) traverse un compresseur dans lequel il subit une évolution adiabatique jusqu'à l'état 2 (p_2, T_2),
- il se trouve alors en contact avec " une " source chaude où il se réchauffe à pression constante p_2 jusqu'à la température T_3, il est alors dans l'état 3 (p_2, T_3),
- le gaz pénètre ensuite dans la turbine où il se détend de manière adiabatique jusqu'à la pression p_1; en fin de détente il est dans l'état 4 (p_1, T_4),
- il achève de se refroidir à la pression p_1, au contact " d'une " source froide jusqu'à la température T_1 où il se trouve dans l'état 1.

1) Tracer en diagramme *p, V* le cycle théorique de cette machine et déterminer en fonction de p_1, p_2, T_1, T_3 les volumes V_1, V_2, V_3, V_4 d'une mole de gaz dans les états 1, 2, 3, 4 ainsi que les températures T_2 et T_4.

2) Préciser les quantités de chaleur *Q* et *q* échangées par une mole de gaz avec les sources chaude et froide, ainsi que le travail global *W* de cette mole au cours du cycle.

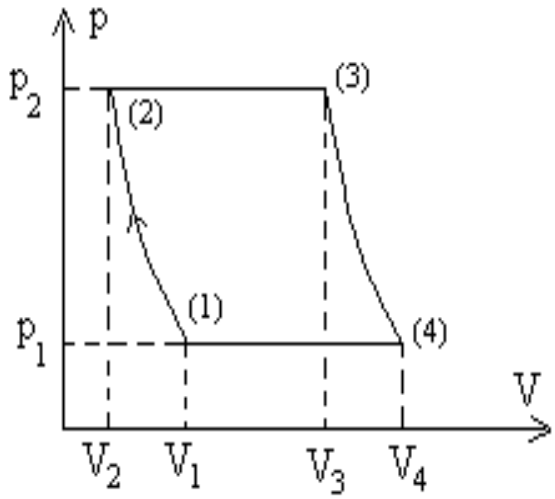
3) Exprimer uniquement en fonction de $r = p_2 / p_1$ le rendement théorique η_* de cette machine. Le rapport *r* étant imposé par les limites de résistance de l'installation, avec lequel des trois gaz suivants obtiendra-t-on le meilleur rendement ?

Argon $\gamma = 1{,}667$; *Air* $\gamma = 1{,}40$; *Dioxyde de Carbone* $\gamma = 1{,}31$.

4) Préciser alors pour le gaz ainsi choisi et pour les valeurs $r = 4$, $p_1 = 10^5\ N.m^{-2}$, $T_1 = 300\ K$, $T_3 = 900K$, les valeurs de η_*, V_1, V_2, V_3, V_4, T_2, T_4 et *W*.

Solution

1)



$$V_1 = \frac{RT_1}{p_1}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma} = RT_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} p_2^{-1/\gamma}$$;

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$ et $$V_3 = \frac{RT_3}{p_2}$$

$$V_4 = V_3\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1/\gamma} = RT_3 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} p_1^{-1/\gamma}$$;

$$T_4 = T_3\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

2) $Q = C_{pM}(T_3 - T_2) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$; $q = C_{pM}(T_1 - T_4) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4)$.

$$W = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_1 + T_2 - T_3)$$

3) $\eta_{th} = 1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

Argon $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}4$; Air $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}286$; Dioxyde de Carbone $\frac{1-\gamma}{\gamma} = -0{,}237$

Le meilleur rendement sera obtenu avec l'Argon

4) Argon $\eta_{th} = 0{,}426$; Air $\eta_{th} = 0{,}327$; dioxyde de Carbone $\eta_{th} = 0{,}280$

Pour l'Argon :

$V_1 = 0{,}025\ m^3$; $V_2 = 0{,}011\ m^3$; $V_3 = 0{,}019\ m^3$; $V_1 = 0{,}043\ m^3$

$T_2 = 522{,}3\ K$; $T_4 = 516{,}9\ K$ $\quad W = -3341\ J$