



Correction de l'Épreuve de Thermodynamique II *

Responsable : H. Chaib

Filière : SMP, Semestre : 3, Année : 2016/2017

Date : 09-02-2017 à 16:15, Durée : 90 min

Questions de Cours

1. Une pompe à chaleur est un dispositif permettant de transférer une quantité de chaleur d'une source froide vers une source chaude.
2. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide se fixent sur une surface solide. Par contre, l'absorption est le phénomène par lequel un fluide est dissous par un liquide ou dans un solide.
3. La vapeur saturante d'une substance est un mélange liquide-gaz où il y a coexistence de l'état liquide et de l'état gazeux de cette substance.

Problème 1

1. Les transformations (1)-(2), (2)-(3) et (3)-(1) sont, respectivement, isotherme, isobare et isochore. Alors $T_2 = T_1$, $p_3 = p_2$ et $V_1 = V_3$. Ainsi, selon l'équation d'état des gaz parfaits :

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} \quad \text{et} \quad T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} \quad (1)$$

A.N. : $V_1 = 8,5 \text{ l}$, $V_2 = 2,83 \text{ l}$, $T_2 = 295 \text{ K}$ et $T_3 = 886 \text{ K}$.

2. La transformation (1)-(2) est une transformation isotherme, alors le travail volumétrique mis en jeu s'écrit :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (2)$$

soit :

$$W_{12} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

La transformation (2)-(3) est une transformation isobare, alors le travail volumétrique mis en jeu s'écrit :

$$W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} p dV = -p_2 \int_{V_2}^{V_3} dV \quad (4)$$

*. La version électronique de l'énoncé et celle de la correction de cette épreuve seront publiés en ligne, quelques heures après la date affichée ci-dessus, sur le site Web : <http://www.fpo.ma/chaib/teaching/>.

soit :

$$W_{23} = -p_2(V_3 - V_2) \quad (5)$$

La transformation (3)-(1) est une transformation isochore, alors le travail volumétrique mis en jeu est nul car ($dV = 0$) :

$$W_{31} = 0 \quad (6)$$

A.N. : $W_{12} = 2,023$ kJ, $W_{23} = -3,686$ kJ et $W_{31} = 0$ kJ.

3. La transformation (1)-(2) est une transformation isotherme, alors la variation de l'énergie interne $\Delta U_{12} = 0$ et par conséquent la quantité de chaleur échangée s'écrit :

$$Q_{12} = -W_{12} \quad (7)$$

Pour la transformation (2)-(3), la variation de l'énergie interne $\Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2)$ et par conséquent la quantité de chaleur échangée s'écrit :

$$Q_{23} = \Delta U_{23} - W_{23} = C_V(T_3 - T_2) - W_{23} \quad (8)$$

avec $C_V = \frac{3}{2}nR$ car il s'agit d'un gaz parfait monoatomique.

La transformation (3)-(1) est une transformation isochore, alors le travail mis en jeu $W_{31} = 0$ et la variation de l'énergie interne $\Delta U_{31} = C_V(T_1 - T_3)$ et par conséquent la quantité de chaleur échangée s'écrit :

$$Q_{31} = \Delta U_{31} - W_{31} = C_V(T_1 - T_3) \quad (9)$$

A.N. : $Q_{12} = -2,023$ kJ, $Q_{23} = 14,742$ kJ et $Q_{31} = -11,057$ kJ.

4. D'après la définition du travail utile d'un cycle, on peut écrire :

$$W_u = W_{12} + W_{23} + W_{31} \quad (10)$$

A.N. : $W_u = -1,662$ kJ.

5. L'efficacité thermique de ce cycle est donné par :

$$\eta = \left| \frac{W_{\text{utile}}}{Q_{\text{fournie}}} \right| = \left| \frac{W_u}{Q_{23}} \right| \quad (11)$$

A.N. : $\eta = 0,113$.

6. Quelque soit la transformation que subit un gaz parfait, on a :

$$dS = \frac{dU - \delta W}{T} = C_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (12)$$

Cependant, pour la transformation (1)-(2), qui est une transformation isotherme :

$$\Delta S_{12} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

Pour la transformation (2)-(3) :

$$\Delta S_{23} = C_V \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_3}{T_2} + nR \ln \frac{V_3}{V_2} \quad (14)$$

Pour la transformation (3)-(1), qui est une transformation isochore :

$$\Delta S_{31} = C_V \int_{T_3}^{T_1} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_1}{T_3} \quad (15)$$

A.N. : $\Delta S_{12} = -6,858$ J K⁻¹, $\Delta S_{23} = 27,431$ J K⁻¹ et $\Delta S_{31} = -20,573$ J K⁻¹.

Problème 2

1. D'après le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{avec} \quad \delta Q = TdS \quad \text{et} \quad \delta W = -pdV \quad (16)$$

La forme différentielle de l'énergie interne U s'écrit donc :

$$dU = TdS - pdV \quad (17)$$

Ceci montre que les variables naturelles de l'énergie interne U sont S et V .

Sachant que $H = U + PV$, $F = U - TS$ et $G = H - TS$, on peut facilement montrer que :

$$dH = TdS + Vdp, \quad dF = -SdT - pdV \quad \text{et} \quad dG = -SdT + Vdp \quad (18)$$

Ainsi, les variables naturelles de l'enthalpie H sont S et p , celles de l'énergie libre F sont T et V et celles de l'enthalpie libre G sont T et p .

2. Le système est bivariant car son état peut être caractérisé par deux variables indépendantes seulement. On effet, les fonctions d'état $U(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$ ou $G(T, p)$, qui permettent de décrire l'état du système, sont toutes des fonctions à deux variables indépendantes.
3. En utilisant l'égalité de Schwartz associé à la différentielle totale exacte dU , on aboutit à la relation de Maxwell relative à l'énergie interne :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (19)$$

En utilisant l'égalité de Schwartz associé à la différentielle totale exacte dH , on aboutit à la relation de Maxwell relative à l'enthalpie :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (20)$$

En utilisant l'égalité de Schwartz associé à la différentielle totale exacte dF , on aboutit à la relation de Maxwell relative à l'énergie libre :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (21)$$

En utilisant l'égalité de Schwartz associé à la différentielle totale exacte dG , on aboutit à la relation de Maxwell relative à l'enthalpie libre :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (22)$$

4. D'après les expressions de δQ données dans l'énoncé, on peut écrire :

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{l}{T}dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_p}{T}dT + \frac{h}{T}dp \quad (23)$$

Étant donné que ces formes différentielles sont des différentielles totales exactes, alors :

$$\frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{et} \quad \frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (24)$$

Ces expressions peuvent s'écrire, en tenant compte des relations de Maxwell relatives à l'énergie libre et à l'enthalpie libre établies ci-dessus, comme suit :

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

Ces deux relations sont, respectivement, la première et la deuxième relation de Clapeyron.

5. En se plaçant dans le cas de volume constant (c.-à-d. $dV = 0$), on peut écrire, selon les expressions de δQ données dans l'énoncé :

$$C_V dT = C_p dT + h dp \quad (26)$$

soit :

$$C_p - C_V = -h \frac{dp}{dT} \quad (27)$$

Le taux d'accroissement $\frac{dp}{dT}$ évalué à volume constant peut être identifié avec $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$. Alors :

$$C_p - C_V = -h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (28)$$

En remplaçant ensuite h par son expression établies ci-dessus, on obtient la relation de Mayer :

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (29)$$

6. En tenant compte de deux relations de Clapeyron et des définitions des coefficients thermoélastiques, on peut facilement remarquer que la relation de Mayer peut s'écrire :

$$C_p - C_V = l\alpha V \quad \text{et} \quad C_p - C_V = -h\beta p \quad (30)$$

Sachant que $\beta p = \frac{\alpha}{\chi_T}$, d'après la fameuse relation liant les coefficients thermoélastiques, il vient :

$$l = \frac{C_p - C_V}{\alpha V} \quad \text{et} \quad h = -\frac{(C_p - C_V) \chi_T}{\alpha} \quad (31)$$

7. Sachant que, d'après les définitions de coefficients thermoélastiques, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \beta p$. Alors, la relation de Mayer peut s'écrire :

$$C_p - C_V = T\alpha V\beta p \quad (32)$$

Or $\beta p = \frac{\alpha}{\chi_T}$, alors :

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T} \quad (33)$$

8. Le fait que $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ est négatif pour tous les corps qu'on connaît implique que χ_T est toujours positif. De même pour la quantité $C_p - C_V$ puisque $TV\alpha^2 \geq 0$.

9. Sachant que $C_p = \gamma C_V$, alors l'expression de $C_p - C_V$ établie ci-dessus peut s'écrire :

$$(\gamma - 1) C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T} \quad (34)$$

soit :

$$C_V = \frac{TV\alpha^2}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad (35)$$

et par suite :

$$C_P = \frac{\gamma TV\alpha^2}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad (36)$$

10. En se plaçant dans le cas de température constante (c.-à-d. $dT = 0$), on peut écrire, d'après les expressions de δQ données dans l'énoncé :

$$l dV = h dp \quad (37)$$

soit :

$$\frac{dV}{dp} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{h}{l} \quad (38)$$

En se plaçant dans le cas d'entropie constante (c.-à-d. $dS = 0$), on peut écrire, d'après les expressions de δQ données dans l'énoncé :

$$C_V dT + l dV = 0 \quad \text{et} \quad C_P dT + h dp = 0 \quad (39)$$

ou encore :

$$dT = -\frac{l}{C_V} dV = -\frac{h}{C_P} dp \quad (40)$$

soit :

$$\frac{dV}{dp} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{h}{\gamma l} \quad (41)$$

D'après les équations (38) et (41), on peut écrire :

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} \quad (42)$$

dont on déduit la formule de Reech :

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (43)$$

où γ est l'indice adiabatique, $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ est le coefficient de compressibilité isotherme et $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ est le coefficient de compressibilité isentropique.

11. D'après ce qui précède, l'indice adiabatique est donné par :

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (44)$$

Les capacités calorifiques sont données par :

$$C_V = \frac{TV\alpha^2}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma TV\alpha^2}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad (45)$$

Les chaleurs latentes sont données par :

$$l = \frac{C_P - C_V}{\alpha V} \quad \text{et} \quad h = -\frac{(C_P - C_V)\chi_T}{\alpha} \quad (46)$$

A.N. : $C_V = 208,6 \text{ J K}^{-1}$, $C_P = 238,4 \text{ J K}^{-1}$, $l = 1,49 \times 10^9 \text{ J m}^{-3}$ et $h = 5,96 \times 10^{-6} \text{ J Pa}^{-1}$.