

Thermodynamique

TD I PREMIER PRINCIPE

Données :

$$P_{\text{normale}}=1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg}$$
$$g=9,81 \text{ m.s}^{-2}$$
$$R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$
$$M_{\text{N}}= 14 \text{ g.mol}^{-1}, M_{\text{O}}=16 \text{ g.mol}^{-1}$$
$$c_{vM} = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.$$

Exercice 1 : Le plongeur

1. Calculer la pression subie par un plongeur à une profondeur de 25 m dans l'eau de masse volumique 1 kg.L^{-1} ; la pression atmosphérique est de 1 atm.
2. Le manque d'air dans ses bonbonnes oblige le plongeur à remonter à la surface. Si le volume d'air dans les poumons est de 1,5 litres résiduel (volume d'air qui reste dans les poumons après une expiration forcée) au fond de l'eau, à 25 m; que deviendra ce volume une fois le plongeur remonté à la surface ?

Exercice 2 : La cocotte-minute

Au voisinage de 100°C , la pression de la vapeur saturante de l'eau (eau gazeuse) vaut $P = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4$ avec $P_0 = 1 \text{ bar}$; t est la température en $^\circ \text{C}$. On considère une cocotte-minute dont la soupape a une masse de 40 g et le tuyau de soupape une section de 4 mm^2 ; on met de l'eau dans la cocotte-minute et on ferme hermétiquement avec le couvercle; l'ensemble est ensuite placé sur un brûleur de cuisinière. Au bout d'un certain temps, la soupape se met en rotation. Quelle est alors la température à l'intérieur de la cocotte-minute ?

Exercice 3 : Le volume massique

On note v le volume massique en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ d'un gaz parfait de masse molaire M .

1. Montrer que l'équation d'état de ce gaz peut s'écrire $Pv = rT$. Préciser l'expression de r et son unité.
2. Calculer la valeur de r pour le diazote.
3. En déduire le volume massique du diazote à 298 K et 1,02 bar.

Exercice 4 : Pressions partielles

On considère les gaz parfaits.

1. Soit 20,0 L d'ammoniac gazeux à $t=5^\circ \text{C}$ et $P=760 \text{ mmHg}$. Evaluer le volume à 30°C et 800 mmHg .
2. La masse volumique de l'oxygène est $\rho=1,43 \text{ g.L}^{-1}$ dans les conditions normales (0°C , 760 mmHg). Calculer sa masse volumique à $t=17^\circ \text{C}$ et sous une pression $p=700 \text{ mmHg}$.

- La pression partielle d'un gaz dans un mélange de g.p. est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total dans les mêmes conditions de température. Dans un mélange gazeux à $t_0=20^\circ\text{C}$, les pressions partielles des constituants sont les suivantes : dihydrogène : 20 mmHg , dioxyde de carbone : 150 mmHg , méthane : 320 mmHg et éthylène : 105 mmHg .
Quelle est la pression totale du mélange? Quel est le pourcentage "en pression" d'hydrogène?

Exercice 5 : Pression partielle - Composition de l'air en altitude

- Sachant que les proportions de diazote et de dioxygène, en fractions molaires (nombre de moles du gaz sur le nombre de moles total), dans l'air au niveau de la mer sont respectivement $4/5$ et $1/5$, calculer les pressions partielles de ces 2 gaz dans les conditions normales de pression. Donner le résultat en bar puis en hPa.
- On suppose que l'atmosphère est isotherme avec $T=280\text{ K}$ et on est dans les conditions normales de pression au sol. Etablir la relation exprimant la pression P en fonction de z , P_0 , T , et M où M est la masse molaire de l'air, P_0 la pression au sol du gaz considéré et z l'altitude.
- Que vaut la masse molaire moyenne de l'air? En déduire la pression totale, en bar, à l'altitude de Mexico (2280 m)?
- De même, calculer, en atmosphères, à l'altitude de Mexico, les pressions partielles du diazote et du dioxygène; retrouver la valeur de la pression totale à cette altitude.
- En déduire les fractions molaires de ces deux gaz à l'altitude de Mexico. Quelle approximation a-t-on fait à la question 1.
- Comment peut-on interpréter le fait que les habitants des hauts plateaux ont en général une cage thoracique plus développée que celle des autres populations?

Exercice 6 : Influence du chemin de transformation

Une mole de dioxygène, considérée comme un gaz parfait, se détend d'un volume de 10 L à 25°C à un volume de 50 L à 100°C . Soient les cas de transformations :

- La détente s'effectue par un chauffage isochore suivie d'une détente isotherme.
 - La détente s'effectue par une détente isotherme suivie d'un chauffage isochore.
- Pour les deux cas, représenter l'allure de la transformation dans un diagramme de Watt (les transformations sont réversibles)
 - Calculer le travail et la chaleur échangés lors de la transformation.
 - Conclure.

Exercice 7 : Relation entre R , γ , c_{vM} et c_{pM}

- Rappeler la relation entre les chaleurs spécifiques molaires c_{vM} , c_{pM} et la constante R pour un gaz parfait; de même rappeler la relation entre c_{vM} , c_{pM} et γ .
- En déduire les expressions des chaleurs spécifiques molaires c_{vM} , c_{pM} en fonction de R et γ .

3. γ dépend de la moléularité du gaz parfait, c.à.d. du nombre d'atomes composants la molécule de gaz. Dans le cas d'un gaz monoatomique $\gamma=5/3=1,67$ et dans le cas d'un gaz diatomique $\gamma=7/5=1,40$. Calculer les valeurs des capacités molaires c_{vM} et c_{pM} dans les deux cas.

Exercice 8 : Variation de U

n moles d'un g.p. évoluent d'un état initial P_0, V_0 jusqu'à un état final P_1, V_1 . Montrer que la variation d'énergie interne peut s'écrire :

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_0 V_0) \quad (1)$$

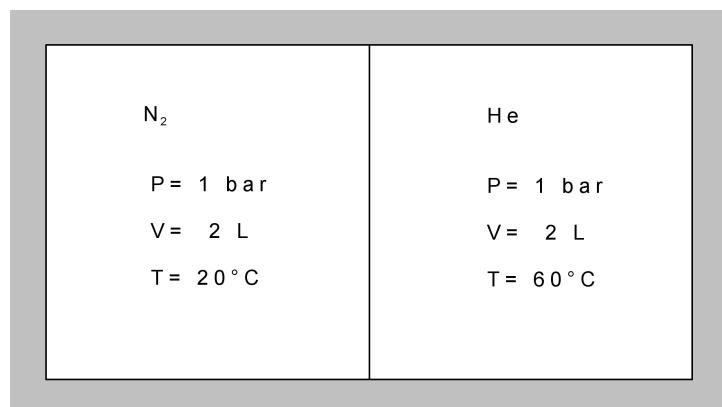
Exercice 9 : Détente brusque

Une mole de g.p. diatomique dans l'état $P_1 = 2$ bar, $T_1 = 300$ K est brusquement détendue dans l'atmosphère de pression $P_0 = 1$ bar.

1. Quelle est la nature de cette transformation ? Pourquoi peut-on la considérer comme adiabatique ?
2. Déterminer littéralement puis numériquement dans un ordre quelconque :
 - (a) le travail reçu par le gaz.
 - (b) la variation de son énergie interne.
 - (c) la température finale du gaz, juste à l'équilibre de pression.

Exercice 10 : Mélange de gaz parfaits

On considère le système suivant : L'enceinte est adiabatique et indéformable. On casse la paroi séparant les gaz. On considère les gaz et le mélange comme parfaits : N_2 est un GPD et He est un GPM.



1. Exprimer la variation d'énergie interne du système.
2. En déduire la température finale du système : T_f
3. Calculer les pressions partielles finales : P_1 et P_2
4. En déduire la pression finale dans l'enceinte à l'équilibre P_f .

Exercice 11 : Gaz de Van der Waals

Une mole d'azote obéit à l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

Elle occupe initialement le volume $V_1 = 2$ L à la température $T_1 = 293$ K et on la comprime isothermiquement et réversiblement jusqu'à un volume $V_2 = 1$ L. Le tableau suivant donne les valeurs des constantes a et b pour différents gaz :

	a (SI)	b (SI)
He	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
N ₂	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$

Calculer le travail reçu lors de la compression pour les 3 gaz proposés.

Exercice 12 : Travail et gaz parfait

Un gaz parfait est contenu dans un cylindre fermé par un piston. On supposera les parois parfaitement perméables à la chaleur. Ainsi les transformations seront supposées isothermes. Les conditions initiales sont P_0 , V_0 et T_0

1. On comprime le gaz de façon réversible jusqu'à la pression P_1 .
 - (a) Calculer le travail W_1 qu'il faut fournir.
 - (b) Calculer le travail W'_1 qu'il faut fournir au gaz lorsqu'il se détend de façon réversible de P_1 à P_0 .
2. On comprime brutalement le gaz en appliquant instantanément une pression P_1 sur le piston.
 - (a) Calculer le travail W_2 qu'il faut fournir.
 - (b) Calculer le travail W'_2 qu'il faut fournir au gaz lorsqu'on soumet le gaz comprimé à la pression P_0 de façon instantanée.
 - (c) Conclure.

Exercice 13 : Travail mécanique des forces extérieures de pression

1. Cas d'un gaz

Soit une mole de gaz subissant une compression quasi statique et isotherme de (P_0, T_0) à $(2 P_0, T_0)$. Donner l'expression du travail reçu par le gaz selon qu'il s'agit :

- (a) d'un gaz parfait (on exprimera W en fonction de T_0)
- (b) d'un gaz de Van der Waals : $(P + \frac{a}{v^2})(V - b) = RT$ (on exprimera W en fonction de V_i et V_f les volumes dans l'état initial et l'état final).

2. Cas d'un liquide

De l'eau liquide dans les conditions (P_0, V_0, T_0) subit une transformation quasi statique, son volume restant infiniment voisin de V_0 . Les coefficients thermoélastiques α, β, χ_T de l'eau sont connus et supposés constants.

- (a) Justifier l'expression du travail élémentaire sous la forme $\delta W = V_0 P (\chi_T dP - \alpha dT)$
- (b) Préciser le travail échangé par l'eau avec le milieu extérieur lors des transformations suivantes :
 - i. transformation isochore ;
 - ii. transformation quasi-statique et isobare (on exprimera W en fonction de α, P_0, V_0, T_0 et T_1 la température atteinte) ;
 - iii. transformation quasi-statique et isotherme (on exprimera W en fonction de χ_T, V_0, P_0 et P_1 la pression atteinte).

3. Cas d'un solide

Un solide a une compressibilité isotherme χ_T constante. Il subit une transformation isotherme et quasi statique telle que la pression passe de la valeur P_1 à la valeur P_2 .

- (a) Calculer le travail reçu de l'extérieur.
A.N. : $\chi_T = 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$; $P_1 = 1 \text{ atm}$; $P_2 = 100 \text{ atm}$; $V = 1 \text{ L}$.
- (b) Comparer au travail que recevrait un gaz parfait de même volume initial sous la pression P_1 lors d'une transformation identique.

TD II DEUXIÈME PRINCIPE

données : $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 1 : Différentes détente d'un GP

Un cylindre muni d'un piston contient 4 moles d'un gaz parfait monoatomique. Initialement, le piston est fixé de manière à ce que la pression soit P_0 et la température T_0 . Le cylindre étant maintenu dans un bain isotherme à $T_0=17^\circ \text{C}$, on suppose que ses parois sont infiniment perméables à la chaleur. Le piston étant déverrouillé, le gaz se détend de manière réversible de la pression $P_0=12$ bar à la pression $P_1=1$ atm.

1. (a) Préciser les conditions de la réversibilité
(b) Calculer le travail et la chaleur échangés lors de cette transformation ?
(c) Déterminer la variation d'entropie du gaz ainsi que celle de l'ensemble gaz+thermostat.
Conclusion
2. On effectue maintenant la même détente isotherme de P_0 à P_1 mais de manière irréversible en laissant simplement agir la pression extérieure P_1 sur la face extérieure du piston.
3. Quels sont le travail et la chaleur échangés lors de cette transformation ?
4. En déduire la quantité d'entropie échangée entre le gaz et le thermostat puis la variation d'entropie totale qui correspond à la création d'entropie.

Exercice 2 : Transformation isobare d'un g.p.

Un cylindre muni d'un piston contient 4 moles d'un GPM. Initialement, le piston est fixé de manière à ce que la pression soit P_0 et la température T_0 . On élève la température du gaz de 50°C de façon réversible isobare à P_0 .

1. Exprimer la variation d'enthalpie du gaz.
2. En déduire la chaleur échangée avec le milieu extérieur ?
3. Déterminer la variation d'entropie du gaz

Exercice 3 : Détente adiabatique d'un g.p.

Un g.p. est enfermé dans un cylindre horizontal fermé par un piston. Les parois et le piston sont adiabatiques. La pression extérieure est P_0 . On considère $c_{vM} = \text{cte}$. Dans l'état initial, le piston est bloqué et le gaz est dans les conditions : $P_1 > P_0$, T_1 , V_1 . On libère le piston et on laisse l'ensemble évoluer vers l'équilibre.

1. Calculer le volume V_2 et la température T_2 du gaz en équilibre en fonction des données et de γ .
2. Calculer sa variation d'entropie. Commenter.

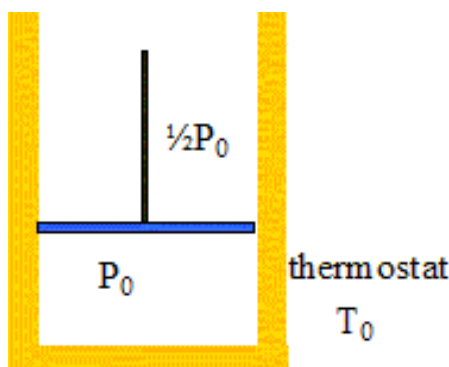
Exercice 4 : Détente de Joule-Gay Lussac

On considère deux réservoirs identiques aux parois rigides et parfaitement calorifugées. Ils communiquent par un tube à robinet. On note $V_0 = 12$ L le volume d'un des réservoirs. A l'état initial le compartiment noté A contient une mole de gaz parfait monoatomique à la température $T_0 = 300$ K et le compartiment B est vide. La pression initiale est notée P_0 .

On ouvre le robinet et le gaz se répartit dans les deux réservoirs et atteint un nouvel équilibre thermodynamique. On note T_{f_1} la température finale et P_{f_1} la pression finale.

1. Déterminer la variation d'énergie interne ΔU_1 , le travail des forces de pression W_1 et le transfert thermique Q_1
2. Déterminer P_0 , T_{f_1} et P_{f_1} en fonction des données et faire les applications numériques
3. Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz lors de cette détente.
4. Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{c_1} et l'entropie échangée S_{e_1} par le gaz lors de cette détente.
5. Le résultat précédent est-il conforme au second principe de la thermodynamique ? Justifier.

Détente dans un cylindre muni d'un piston



On considère maintenant une mole de ce même gaz monoatomique enfermé dans un cylindre vertical, muni d'un piston de masse négligeable et coulissant sans frottement. Les parois du cylindre et du piston sont diathermes (perméables à la chaleur). L'ensemble du système se trouve au contact d'un thermostat à $T_0 = 300$ K.

Le volume initial du gaz est égal à $V_0 = 12$ L et sa pression initiale est égale à P_0 . Le piston est initialement bloqué par l'opérateur. La pression de l'atmosphère extérieure est maintenue à $\frac{P_0}{2}$ pendant toute l'expérience.

1. L'opérateur lâche brutalement le piston.
 - (a) Caractériser cette transformation.
 - (b) Déterminer l'état final T_{f_2} , P_{f_2} , V_{f_2} en fonction des données.
 - (c) Déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 , le travail des forces de pression W_2 et le transfert thermique Q_2 . Effectuer les applications numériques.
 - (d) Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_2 du gaz lors de cette détente.
 - (e) Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{c_2} et l'entropie échangée S_{e_2} par le gaz lors de cette détente.
2. Partant du même résultat initial, l'opérateur relâche très lentement le piston.

- (a) Caractériser cette transformation.
 - (b) Déterminer la variation d'énergie interne ΔU_3 , le travail des forces de pression W_3 et le transfert thermique Q_2 . Effectuer les applications numériques.
 - (c) Exprimer puis calculer la variation d'entropie ΔS_3 du gaz lors de cette détente.
 - (d) Exprimer puis calculer l'entropie créée S_{e3} et l'entropie échangée S_{e3} par le gaz lors de cette détente.
3. En comparant les résultats des trois détentes, mettre en évidence les principales propriétés de l'énergie interne, du travail des forces de pression et du transfert thermique.
- (a) En comparant les résultats des trois détentes, mettre en évidence les principales propriétés de l'entropie, de l'entropie créée et de l'entropie échangée.

Exercice 5 :

Pompe à chaleur

Une masse gazeuse, constituée de n moles de gaz parfait est soumise à une succession de transformations réversibles selon un cycle de Carnot :

- Passage de l'état initial 1 à l'état 2 ($T_2 > T_1$) par une compression adiabatique réversible ;
- Compression isotherme réversible de l'état 2 à l'état 3 ;
- Détente adiabatique réversible de l'état 3 à l'état 4 ;
- Retour à l'état initial 1 par une détente isotherme réversible.

1. Représentez le cycle de transformations dans le diagramme de Watt.
2. Calculez les quantités de chaleur échangées avec l'extérieur lors des transformations isothermes en fonction respectivement de T_1, V_1, V_4 et de T_2, V_2, V_3 . Quels sont leurs signes ?
3. Montrez que :

$$\frac{V_1 V_3}{V_4 V_2} = 1$$

4. Le système est utilisé comme pompe à chaleur ; le travail W fourni au système permet de prélever la quantité de chaleur Q_1 à la source froide (T_1) et de fournir la quantité de chaleur $-Q_2$ à la source chaude (T_2). Calculer en fonction de T_1 et T_2 le rapport : $e = \frac{-Q_2}{W}$ appelé efficacité thermique de la pompe à chaleur.