

Thermodynamique – correction des questions

*↪₁ Compléter les exemples.

- ▶ Les grandeurs intensives : p, T ; toute grandeur massique : h, u, s ; toute grandeur molaire : U_m, H_m .
- ▶ Les grandeurs extensives, proportionnelles à la taille du système : volume V , nombre de moles n , masse m , énergie interne U , enthalpie H , entropie S .
- ▶ Les grandeurs qui ne sont ni l'un ni l'autre. Exemples : on peut penser à $V^2, n \times V, \dots$

*↪₂ On suppose que l'on connaît T et p pour un gaz parfait. Donner $\rho(T, p)$.

On a $p = \frac{nRT}{V}$, et $\frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{\rho}{M}$ avec M la masse molaire.

D'où $\rho(p, T) = \frac{Mp}{RT}$.

*↪₃ Rappeler les unités de p, V, n et T . Quelle est l'unité du produit pV ? Retrouver l'unité de la constante R .

- Dans le système SI, p est en pascal, V en m^3 , n en mole, T en kelvin.

- Le produit pV est en $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$, ce qui peut aussi s'écrire $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$ car des newtons par des mètres donnent une énergie (cf par exemple le travail d'une force $W = \text{force} \times \text{déplacement}$).

Conclusion : pV est en joules.

- Ceci permet enfin de trouver l'unité de la constante des gaz parfaits R . On utilise la loi des gaz parfaits écrite comme $R = pV/(nT)$. On retrouve donc l'unité habituelle de R : des $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

*↪₄ Calculer le volume occupé par une mole de gaz parfait sous 1 bar à 25°C. (on doit trouver 25 L)

On utilise la loi des gaz parfaits, qui donne $V = nRT/p$. Avec $p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 293 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mol}$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, on trouve $V = 25 \text{ L}$.

↪₅ À partir de ceci et de la formule $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, démontrer l'expression de l'énergie interne en fonction de T pour n moles de gaz parfait monoatomique. On utilisera le fait que $R = N_A k_B$.

Comme dit dans le texte, pour un gaz monoatomique on a $E_{\text{vib}} = 0$ et $E_{\text{rot}} = 0$. Pour un gaz parfait il n'y a pas d'énergie d'interaction entre les constituants donc $E_{\text{p,int}} = 0$. Il reste donc $U = E_{\text{cin}}$.

D'autre part, l'énergie cinétique totale du gaz est égale au nombre d'atomes multiplié par l'énergie cinétique moyenne d'un seul atome :

$$E_{\text{cin}} = N \times \langle e_c \rangle. \quad (1)$$

Le nombre d'atomes est égal à : $N = N_A \times n$, avec N_A le nombre d'Avogadro et n le nombre de moles. On a donc

$$\begin{aligned} U = E_{\text{cin}} &= n \times N_A \times \langle e_c \rangle \\ &= n \times N_A \times \frac{3}{2} k_B T \\ &= n \times \frac{3}{2} RT, \end{aligned} \quad (2)$$

car on a l'égalité $N_A k_B = R$.

On a donc finalement :

$$U = \frac{3}{2} nRT. \quad (3)$$

On remarque que $U/n = u_m$ ne dépend que de T .

*↪₆ Pour le cas monoatomique on rappelle que $U = \frac{3}{2} nRT$. Donner alors l'expression de C_V pour un gaz parfait monoatomique en fonction de n et de R . Donner également l'expression de la capacité thermique molaire $C_{V,m} = C_V/n$.

On a :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} nRT \right) = \frac{3}{2} nR. \quad (4)$$

$$\text{Et } C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2} R.$$

↪₇ Quelle est l'unité de χ_T ?

D'après sa définition, χ_T est en Pa^{-1} .

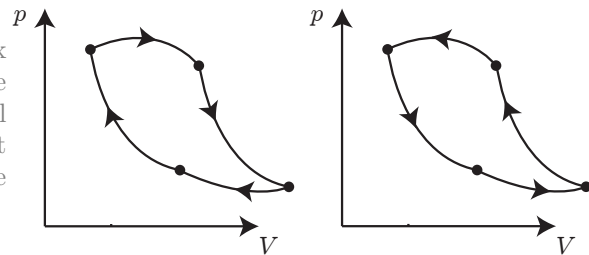
↪₈ Pour l'eau liquide à température et pression ambiante, on trouve $\chi_T = 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Ceci signifie que si P augmente de $dp = 1 \text{ bar}$, alors le volume varie de $\frac{dV}{V} = -\chi_T dp$.

Pour faire l'application numérique il faut bien mettre p en pascals, et on trouve $\frac{dV}{V} = -5 \times 10^{-5}$, donc le volume diminue d'une proportion très faible.

*↪₉ Exemples de corps purs : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{CH}_4_{(g)}$, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$, etc.

*↪₁₀ Contre-exemples : un mélange eau-éthanol, une solution aqueuse contenant des ions, un polymère (car constitué de chaînes d'atomes de longueurs différentes), un mélange eau-sel.

↪₁₁ On considère un fluide qui effectue un des deux cycles ci-contre. On est à chaque fois dans l'hypothèse où $p = p_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation. Lequel des diagramme représente un cycle où le fluide reçoit du travail (cycle récepteur) ? et cède du travail (cycle moteur) ?



Dans le cas où $p = p_{\text{ext}}$, on peut écrire le travail reçu par le système comme

$$W_{\text{reçu}} = - \int p_{\text{ext}} dV = - \int p dV. \quad (5)$$

Si une courbe dans le diagramme p - V est parcourue de gauche à droite, alors $\int p dV$ est l'aire sous la courbe et est positif.

Si une courbe dans le diagramme p - V est parcourue de droite à gauche, alors $\int p dV$ est l'aire sous la courbe et est négatif.

Sur le schéma de gauche, l'aire sous la courbe lors du parcours de gauche à droite est supérieure à l'aire sous la courbe lors du parcours de droite à gauche. C'est donc qu'une fois intégré sur tout le cycle, alors $\int p dV$ est positif.

Comme $W_{\text{reçu}}$ est l'opposé de cette quantité, il est négatif, et c'est donc que le système fournit en fait du travail (c'est un cycle moteur).

À l'inverse, le schéma de droite correspond à un cycle récepteur avec $W_{\text{reçu}} > 0$.

↪₁₂ On considère un cylindre vertical fermé par un piston mobile de surface S . On place une masse M d'un seul coup sur le piston. Après un certain temps, le piston est à nouveau immobile (mais il est plus bas qu'avant, le volume ayant diminué de ΔV). La pression extérieure est notée p_0 .

De quoi peut-on qualifier la transformation (monotherme, isotherme, isobare, monobare, ...) ? Donner l'expression du travail des forces de pression entre l'état initial A et l'état final B.

Tout au long de la transformation, la force totale exercée sur le piston est $p_0 S + MG$ (avec S la surface du piston). La pression totale exercée sur le piston est donc égale à $p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{Mg}{S}$. Elle est constante tout au long de la transformation, donc la transformation est monobare.

Le travail des forces de pression est :

$$W = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int_A^B dV = -(p_0 + \frac{Mg}{S})(V_B - V_A). \quad (6)$$

↪₁₃ Attribuer un type de transfert thermique à chacune des situations suivantes :

(a) Je me réchauffe derrière la vitre de ma cheminée. → rayonnement

(b) La fourchette que j'ai laissé dans la casserole d'eau bouillante est maintenant chaude de bout en bout. →

conduction

(c) L'air au dessus d'un radiateur est chaud a un mouvement ascendant. → convection

↔₁₄ On considère 2 L de dioxygène, que l'on fait passer de $T = 10^\circ\text{C}$ à 60°C sous une pression de 1 bar. Donner l'expression de la variation d'enthalpie du gaz en supposant qu'il est parfait (on ne fera pas l'application numérique).

Pour un gaz parfait, on peut utiliser $\Delta H = C_p \Delta T = n \times \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T$.

Pour connaître le nombre de moles, il faudrait également préciser la pression, puisqu'on a $n = pV/(RT)$ avec ici $V = 2\text{ L}$ et $T = 10^\circ\text{C}$.

↔₁₅ On considère 2 L d'eau, que l'on fait passer de $T = 10^\circ\text{C}$ à 60°C . Calculer la variation d'enthalpie du liquide. On donne $c_p = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour une phase condensée, on peut utiliser l'expression $\Delta H = C_p \Delta T$. Le c_p donné dans l'énoncé est massique, donc il faut multiplier par la masse :

$$\Delta H = mc_p \Delta T = 4.1 \times 10^4 \text{ J.} \quad (7)$$