

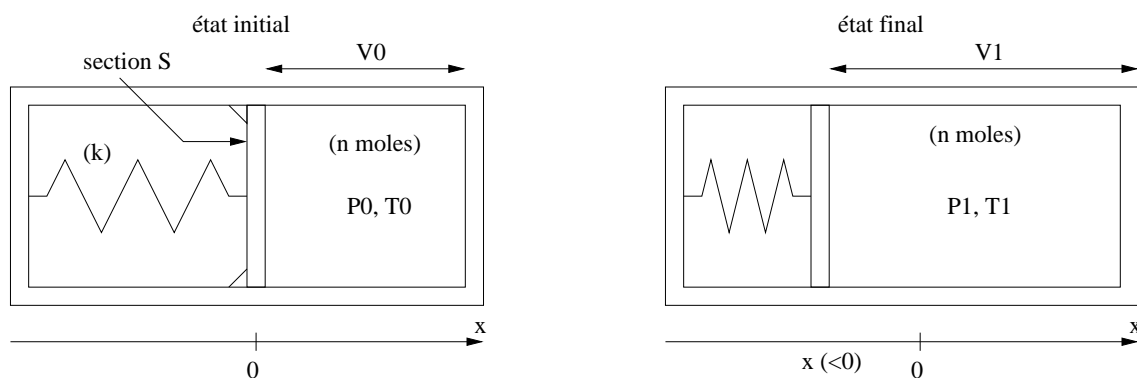
Feuille d'exercices numéro 13

Thermodynamique

PC, 25 mars 2009

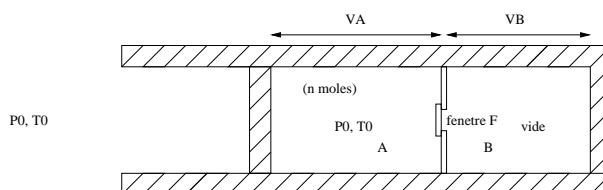
Thermodynamique de SUP

Exercice 1 Travail d'un ressort sur un piston. Un cylindre horizontal, clos, calorifugé, est divisé en deux par un piston mobile sans frottement, de section $S = 10,00\text{cm}^2$. À $t = 0$, le compartiment de droite contient $n = 10,00\text{mol}$ d'un gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,4$, à la pression $P_0 = 1,013 \cdot 10^5\text{Pa}$ à $T_0 = 300\text{K}$ dans un volume V_0 . Le piston est bloqué par une cale. Dans le compartiment de gauche où le vide est réalisé, se trouve un ressort non tendu (à sa longueur à vide) de constante de raideur $k = 674\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. On libère les cales, le piston s'immobilise à l'abscisse $x < 0$, on note P_1 , V_1 et T_1 la pression, le volume et la température finale du gaz.



1. Donner la relation, à l'équilibre du piston, entre P_1 et x .
2. Exprimer le volume final du gaz V_1 en fonction de V_0 , S et x .
3. Dédire de ce qui précède que $T_1 = \frac{-kx(V_0 - Sx)}{SnR}$.
4. Par application du premier principe, en déduire l'équation du second degré vérifiée par x . La résoudre et calculer numériquement x .

Exercice 2 D'après CAPES Dans le dispositif suivant, le piston et les parois hachurées sont adiabatiques, et la cloison est perméable à la chaleur. À l'instant initial, la fenêtre F est fermée, le piston est en équilibre (l'air extérieur est à $P_0 = 101300\text{Pa}$), le compartiment A est rempli de $n = 1\text{mol}$ d'un gaz parfait ($\gamma = 1,4$) à la température $T_0 = 300\text{K}$ et le compartiment B est vide.



On ouvre la fenêtre F et on attend l'équilibre.

1. Décrire qualitativement ce qui se passe en discutant suivant la taille de l'enceinte B ; en déduire l'existence d'un volume critique V^* qu'on ne cherchera pas à calculer pour l'instant. On suppose désormais que $V_B < V^*$.

- Déterminer le travail reçu par le gaz.
- Déterminer l'état final du gaz (P_1, V_1, T_1) en fonction de P_0, V_A et V_B .
- Faire un bilan entropique.
- Calculer V^* .

Exercice 3 Dans le moteur à explosion, le piston oscille entre deux positions extrêmes, la première où le volume est maximal ($V = V_1$) et la seconde où le volume est minimal ($V = V_2$). On injecte n moles d'un mélange explosif (air et essence) assimilable à un gaz parfait ; on note π le pouvoir calorifique molaire du mélange. Les quatre étapes sont :

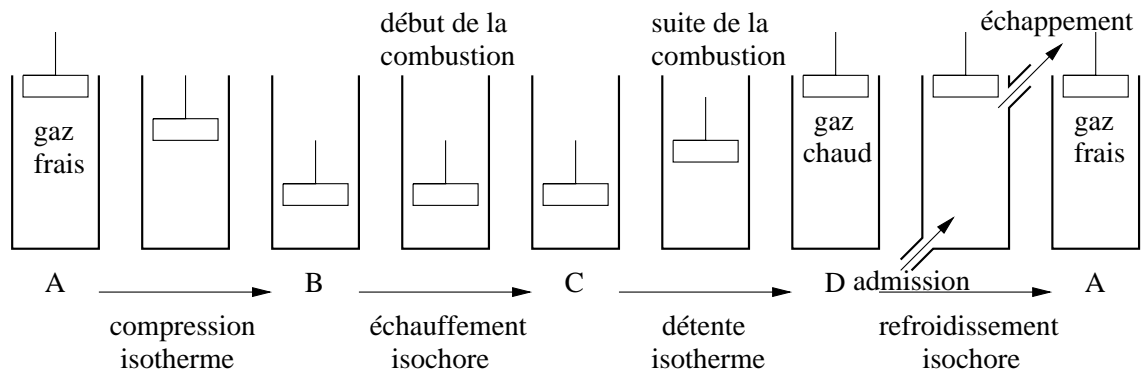
- A_1A_2 : compression adiabatique réversible de (P_1, V_1) à (P_2, V_2) ;
- A_2B_2 : échauffement isochore lors de l'explosion de (P_2, V_2) à (P'_2, V_2) ;
- (B_2B_1) : détente adiabatique réversible des gaz brûlés qui poussent sur le piston de (P'_2, V_2) à (P'_1, V_1) ;
- refroidissement isochore avec remplacement des gaz brûlés par un mélange combustible frais (P'_1, V_1) à (P_1, V_1) .

Après une brève justification des lois utilisées, on effectuera les applications numériques au fur et à mesure des questions.

- Dessiner sur un diagramme (P, V) l'allure du cycle.
- Déterminer la température T_1 en A_1 , la pression P_2 et la température T_2 en A_2 . En déduire le travail W_c reçu par le gaz pendant la compression A_1A_2 .
- Calculer la chaleur Q cédée par l'explosion. En déduire la température T'_2 et la pression P'_2 en B_2 .
- Déterminer le travail W_d fourni par le gaz pendant la détente B_2B_1 .
- Déduire de ce qui précède le rendement du moteur et sa puissance mécanique lorsqu'il effectue 1500 cycles par minute.

Données : $n = 0,100 \text{ mol}$, $P_1 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_2 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\gamma = 1,40$, $C_{V,m} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\pi = 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 Le cycle de Stirling subi par l'unité de masse d'un gaz parfait, de masse molaire M et de capacité calorifique massique à volume constant c_V , est modélisé ainsi :



Dans la transformation AB, la chaleur cédée par le gaz est perdue ; La transformation DA est assimilée à un refroidissement isochore, et on a la possibilité d'implanter un échangeur permettant de récupérer la chaleur perdue par le gaz pour la réinjecter dans la transformation BC. On donne à chaque étape les valeurs des pressions P , volumes massiques v et températures T :

	P (Pa)	v ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	T (K)
A	101 300	0,850	300
B	1 011 400	0,085	300
C	2 026 000	0,085	600
D	202 600	0,850	600

- Déterminer, pour chaque transformation (AB, BC, CD et DA) la chaleur et le travail reçu par l'unité de masse du fluide. On les exprimera en $J \cdot kg^{-1}$ et on les notera en lettres minuscules, conformément à l'usage (q_{AB}, w_{AB}, \dots).
- On suppose que l'échangeur n'est pas en place et que q_{DA} est perdue. Déterminer le rendement du moteur.
- On suppose que l'échangeur est en place et que q_{DA} est récupérée et réinjectée intégralement dans le cycle. Déterminer le rendement du moteur.
- On suppose que l'échangeur est en place et que q_{DA} est récupérée et réinjectée partiellement dans le cycle. Le rendement de l'échangeur est de 50%. Déterminer le rendement du moteur.
- Le cycle de Stirling est un cycle ditherme entre les températures $T_A = T_B$ et $T_C = T_D$. Montrer que le rendement maximal d'une machine thermique fonctionnant entre ces deux températures est celui d'une machine fonctionnant selon le cycle de Carnot (ditherme réversible), soit $\eta_{max} = 1 - \frac{T_A}{T_C}$. Faire l'application numérique et comparer aux résultats obtenus ci-dessus.

Données : $M = 29g \cdot mol^{-1}$, $c_V = 1000J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, $R = 8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

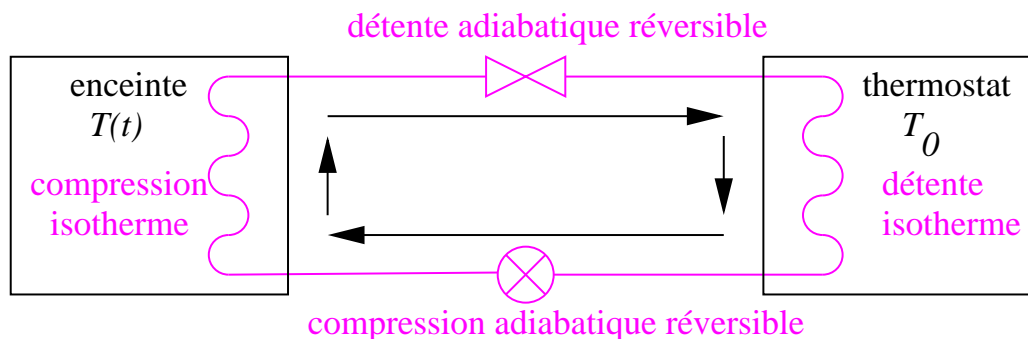
Fonctions F^* et G^*

Exercice 5 n moles de gaz parfait sont introduites dans une enceinte indéformable de volume V et diatherme, à la température initiale T_1 et à la pression initiale P_1 . Ce système est plongé dans un thermostat à la température T_0 . Déterminer l'état final du gaz à l'équilibre thermique, la variation d'entropie du gaz, celle de l'univers et la variation ΔF^* . Commenter les résultats obtenus.

Exercice 6 n moles de gaz parfait sont introduites dans une enceinte diatherme et fermée par un piston mobile à la température initiale T_1 et à la pression initiale P_0 . Ce système est plongé dans l'atmosphère assimilée à un thermostat à la température T_0 et à un pressostat à la pression P_0 . Déterminer l'état final du gaz à l'équilibre thermique, la variation d'entropie du gaz et la variation ΔG^* .

Exercice 7 On peut effectuer le réchauffement isochore d'un système homogène de n moles de gaz parfait à la température T dans une enceinte au contact thermique d'un thermostat à la température T_0 de deux manières :

- On plonge l'enceinte dans le thermostat et on attend l'équilibre thermique.
- On crée une machine thermique ditherme entre l'enceinte et le thermostat :



Au cours du fonctionnement de la machine, la température du système varie de $T(t=0) = T_1 > T_0$ à $T(t = t_{final}) = T_0$. Entre t et $t + dt$, elle passe de T à $T - dT$ et la machine produit un travail δW .

Calculer la variation ΔF^* et déterminer le travail récupéré dans les deux cas. Conclure.

Fonctions F et G

Exercice 8 Fonction caractéristique. L'enthalpie libre molaire d'un gaz est donnée par l'expression

$$G_m(T, P) = -RT \left(-\frac{bP}{RT} + \ln \frac{KRT^{\frac{5}{2}}}{P} \right)$$

où K et b sont des constantes caractéristiques du gaz.

1. Établir l'équation d'état du gaz, la commenter, l'exprimer pour n moles de gaz et préciser l'unité de b dont la valeur numérique dans les unités SI est $5 \cdot 10^{-5}$.
2. Déterminer l'entropie molaire du gaz.
3. Le gaz subit une détente de Joule-Thomson à partir d'un état (T_i, P_i) jusqu'à un état de pression P_f . Déterminer la température T_f .
4. Calculer le coefficient $(\frac{\partial T}{\partial P})_H$. Que remarque-t-on ?

Exercice 9 Stabilité des phases cristallines du carbone (φ **, M *)

On donne les enthalpies, entropies et masses volumiques du graphite et du diamant dans les conditions standard ($P_0 = 101300\text{Pa}$ et $T_0 = 298\text{K}$) :

	H^0 (kJ · mol ⁻¹)	S^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	μ (kg · m ⁻³)
C diamant	719,6	2,508	3510
C graphite	717,7	5,685	2260

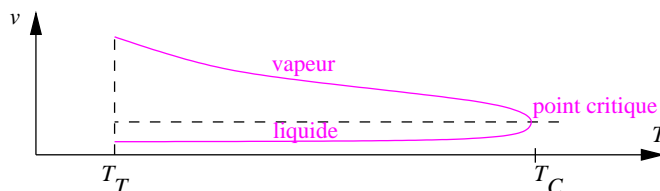
Montrer qu'à 25°C et sous la pression normale P_0 , la forme graphite est stable ; quel qualificatif peut-on attribuer au diamant sous ces conditions ? Calculer la pression sous laquelle le diamant est la forme stable à 25°C et où l'on peut espérer voir le graphite évoluer spontanément en diamant ? On supposera que les masses volumiques varient très faiblement avec la pression.

Changements d'état

Exercice 10 La glace fond à 0°C sous une pression normale de 1 atmosphère ($P_0 = 101300\text{Pa}$) et à -1°C sous 130 atmosphères. La chaleur latente massique de fusion à 0°C est $\ell_F = 335000\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. En déduire la masse volumique de la glace.

Exercice 11 Expliquer pourquoi le diagramme (P, T) de l'eau présente une courbe de fusion de la glace de pente négative.

Exercice 12 On donne l'allure des variations des volumes massiques d'un corps à l'état liquide et à l'état vapeur :

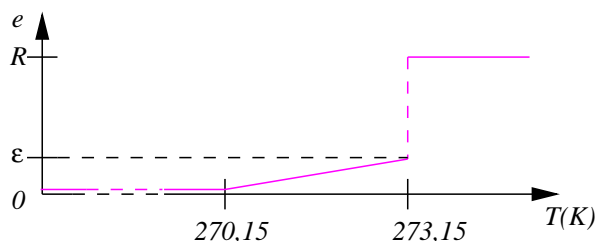
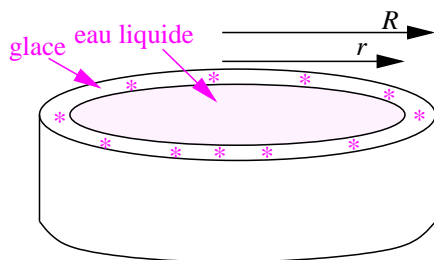


En déduire l'allure des variations de la chaleur latente massique de vaporisation en fonction de la température entre la température du point triple et celle du point critique.

Exercice 13 Un cristalliseur cylindrique de rayon R est rempli d'eau et fermé par un couvercle indéformable. On refroidit sa paroi latérale grâce à un manchon à très basse température susceptible de favoriser la formation de la glace sur le pourtour. On donne une expression de l'énergie libre du système formé d'une couronne de glace d'épaisseur $R - r$ entourant une âme centrale cylindrique de rayon r d'eau liquide à la température T homogène :

$$F(r, T) = \varphi(r, T) \cdot \frac{F(T)}{R^4} \quad \text{avec} \quad \varphi(r, T) = 3r^4 - 4[R + (R - e(T))]r^3 + 6R(R - e(T))r^2$$

où $e(T)$ est une fonction homogène à une longueur dont le profil est donné sur le schéma ($\varepsilon \ll R$).



1. Montrer que pour $T \geq 273,15\text{K}$, l'eau reste liquide.
2. Montrer que pour $T \leq 270,15\text{K}$, l'eau gèle.
3. Montrer qu'entre ces deux valeurs, l'eau peut rester à l'état liquide, mais qu'un choc même minime sur la paroi peut provoquer sa prise rapide sous forme de glace. Quelle serait alors la conséquence pour le cristalliseur ?

Exercice 14 Une "bouteille de gaz" est une enceinte indéformable contenant une masse m de corps pur (du butane par exemple), diphasique, sous forte pression P_1 , de titre massique en vapeur x_v (on entend bien la présence de liquide en secouant une bouteille neuve). Lors d'un incendie, la température augmente graduellement et fortement. Montrer que le risque d'explosion dépend de la valeur initiale de x_v . Exprimer la masse maximale de butane et expliquer pourquoi une bouteille complètement pleine de liquide est potentiellement dangereuse.

Exercice 15 Dans un calorimètre de capacité calorifique $K = 100\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, on introduit une masse $m = 100\text{g}$ d'eau liquide, on attend l'équilibre thermique et on note la température d'équilibre $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$. On introduit un glaçon de masse $m_2 = 1\text{g}$ à la température $\theta_2 = -5^\circ\text{C}$. Toutes les transformations se font à la pression atmosphérique normale $P_0 = 10130\text{Pa}$. On donne $c_e = 4180\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c_g = 2100\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $L_f = 335\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Déterminer la température d'équilibre et la variation d'entropie du système.

Exercice 16 Une masse $m = 15\text{g}$ de phosphore est dans un état de surfusion à pression atmosphérique, à $T = 312\text{K}$, 5K en dessous de sa température de solidification ($T_f = 317\text{K}$). Un choc contre la paroi du récipient le ramène à un mélange de solide et de liquide. On donne $c_{P_{\text{solide}}} = 840\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, $c_{P_{\text{liquide}}} = 795\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $L_f = 20900\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre et la variation d'entropie du système.

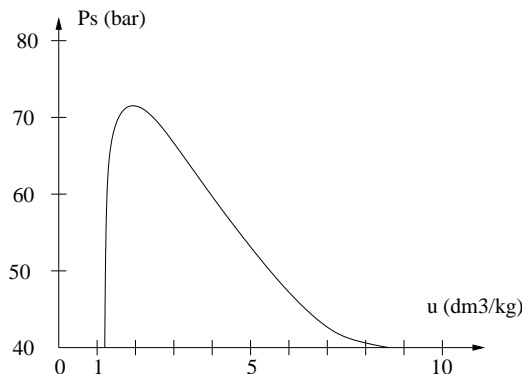
Exercice 17 Une bombe calorimétrique est une enceinte hermétique indéformable de volume V résistant à de très fortes pressions. On y introduit une masse m d'eau. Le couvercle étant ouvert, on la porte à $\theta_0 = 100^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique normale $P = 101300\text{Pa}$; l'eau commence à bouillir, la vapeur d'eau chasse l'air et on ferme le couvercle. L'eau liquide est supposée indéformable et la vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. La pression de vapeur saturante de l'eau entre 100°C et 300°C est donnée par la formule de Duperray : si θ désigne la température exprimée en degrés Celsius, sa valeur exprimée en bar est $P_S = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$. On augmente progressivement la température de $\theta_0 = 100^\circ\text{C}$ à $\theta_1 = 300^\circ\text{C}$.

1. L'eau peut exister dans les trois états, solide, liquide et vapeur. Donner l'allure du diagramme en coordonnées (P, T) délimitant les trois états. Nommer les points particuliers. Indiquer à quelle portion de courbe correspond la formule de Duperray. Qu'appelle-t-on la continuité de l'état fluide ? Dans quel(s) cas particulier(s) l'incompressibilité de l'eau solide peut-elle être remise en cause ?
2. Exprimer les relations entre la pression de la phase vapeur exprimée en Pascal et la température de cette phase exprimée en degrés Celsius dans les deux cas suivants : (1) la vapeur est sèche ; (2) la vapeur est humide.
3. On note θ^* la température exprimée en degrés Celsius à laquelle disparaît la dernière goutte de liquide. Établir l'équation polynomiale vérifiée par θ^* .
4. Vérifier que la valeur $\theta^* = 218,3^\circ\text{C}$ convient (on pourra admettre cette valeur pour la suite). Tracer l'allure de la courbe d'évolution de la pression P dans l'enceinte exprimée en Pascal en fonction de la température θ exprimée en degrés Celsius.

Données : $V = 10\text{L}$, $1\text{bar} = 100\,000\text{Pa}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 8,314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 18 Changements d'état d'un corps pur Oral CCP 2001

La pression de vapeur saturante d'un corps pur admet pour modélisation la loi $P_S(u) = 13,6 + \frac{235}{u} - \frac{233}{u^2}$ où u désigne le volume massique en $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et P_S la pression en bar ($1 \text{ bar} = 10^5$ pascal). On donne l'allure de la courbe représentative de cette fonction :



1. Indiquer sur ce diagramme les différents domaines, le point critique, les noms des courbes, l'allure des isothermes. Calculer la valeur numérique exacte de la pression critique.
2. On considère 2,0 g de ce corps dans un volume $V = 6,0 \text{ cm}^3$ sous une pression $P = 60 \text{ bar}$. Déterminer les masses des deux phases
3. En cas d'incendie, cette bouteille est-elle potentiellement dangereuse ?

Exercice 19 Changement d'état Oral Air 2005

Une masse m d'eau subit une vaporisation de l'état initial liquide à la température T_1 à l'état final à la température T_2 . Les pressions de vapeur saturante correspondantes sont $P_s(T_1) = 0,123 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $P_s(T_2) = 4,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On donne $M_{H_2O} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $c_P = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\ell_V(T_1) = 200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Calculer la variation d'entropie de l'eau dans cette transformation.
2. On effectue une détente isentropique de l'état final jusqu'à la température et la pression initiale. Déterminer la masse d'eau liquéfiée.

Exercice 20 Changement d'état ENSIETA 2006 1 mol de vapeur d'eau, assimilée à un gaz parfait, est enfermée dans un cylindre au contact thermique d'un thermostat à $T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$. On réalise une compression de l'état initial $P_0, V_0 = 3,0 \text{ m}^3$ à l'état final $P_1 = 2300 \text{ Pa}, V_1 = 0,75 \text{ m}^3$

1. Montrer qu'à l'état final, l'eau est sous forme d'un mélange diphasé.
2. Tracer l'allure des diagrammes (P, V) et (P, T) de l'eau.
3. Calculer le travail fourni par la compression.
4. Déterminer le titre massique en vapeur du mélange (on effectuera une approximation qu'on justifiera).
5. On fait ensuite varier la température. La chaleur latente de vaporisation est bien approximée par la loi $\ell = aT + b$.
 - (a) Définir précisément la chaleur latente de vaporisation.
 - (b) Préciser les unités de a et de b .
 - (c) Montrer que moyennant une approximation, la pression de vapeur saturante est liée à la température par une loi du type $\ln P_s = A - \frac{B}{T} + C \ln T$.
 - (d) Proposer une méthode permettant de calculer la température T'_0 à laquelle la phase liquide disparaît.

Exercice 21 Détente de l'eau liquide. Un cylindre horizontal clos et calorifugé est divisé en deux compartiments de même volume V_1 . Dans l'état initial, le premier compartiment contient une masse m d'eau liquide de masse molaire M , de capacité thermique massique c_ℓ à la pression P_1 et à la température T_1 et le second est vide. On retire la cloison et on note P_2 et T_2 les pression et température d'équilibre. La capacité calorifique massique de l'eau liquide est supposée constante et on note ℓ_i la chaleur latente de vaporisation à la température T_i .

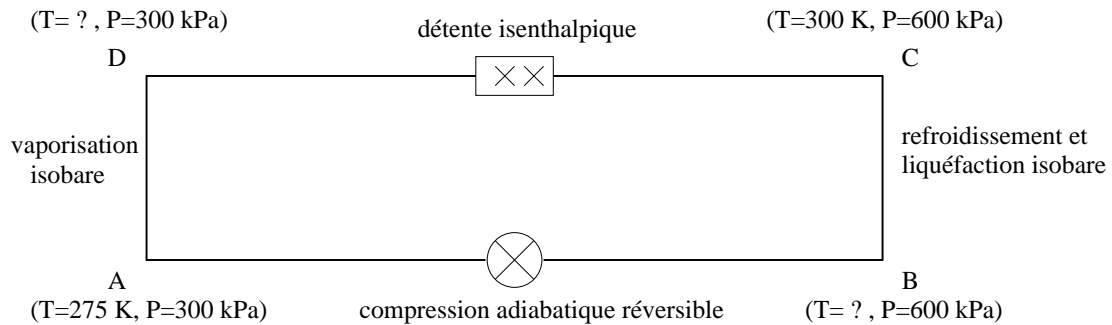
1. Rappeler les expressions de dU , dH et dS pour une phase condensée.
2. Représenter les deux états sur un réseau d'isothermes d'Andrews.
3. En justifiant les approximations effectuées, déterminer le titre massique en vapeur x_2 en fonction de P_2 , M , V_1 , m , R et T_2
4. Établir une autre relation entre x_2 et T_2 .
5. Déterminer la variation d'entropie de la transformation. Conclure.

Exercice 22 État de l'eau dans un nuage.

1. Définir la chaleur latente (ou enthalpie massique) de fusion et établir la formule de Clapeyron.
2. On admet que ℓ_f , v_L et v_S sont indépendants de T . On note P_{Tr} et T_{Tr} les pression et température du point triple de l'eau. Donner l'expression de la pression P_S de l'équilibre fusion-solidification de l'eau à la température T .
3. On suppose que la température varie avec l'altitude selon la loi $T(z) = T_0 - Az$. Donner les expressions de la pression P_S et de la pression dans l'air (GP) P en fonction de l'altitude z .
4. Justifier que les graphes de ces deux fonctions se croisent. On peut calculer que c'est le cas pour $z_c = 23\text{km}$.
5. Quel est l'état de l'eau dans un nuage pour z inférieur ou supérieur à cette altitude critique ?

Machines thermiques

Exercice 23 Une pompe à chaleur est modélisée par une machine cyclique à quatre états intermédiaires A, B, C et D et à quatre transformations. Une pompe à chaleur a pour mission, grâce à une source d'énergie électrique alimentant un compresseur, de produire de la chaleur en utilisant pour le réchauffement du fluide caloporteur, une source de chaleur gratuite comme le sol ou l'eau d'un lac. Le fluide peut exister sous deux états, liquide et vapeur. Sa masse molaire est notée M , sa chaleur latente massique de vaporisation ℓ_v . À l'état de vapeur, il est assimilé à un gaz parfait ; sa capacité calorifique massique à pression constante est notée c_P , à volume constant c_V et on pose $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$. À l'état liquide, il est supposé incompressible et sa capacité calorifique massique est notée c_L . On donne le diagramme incomplet suivant :



et on précise que A est le point de rosée à la température T_A , C le point d'ébullition à la température T_C .

1. Entre quels points se trouve la source de chaleur gratuite? Entre quels points l'enceinte qu'on veut réchauffer se trouve-t-elle? Entre quels points se trouve le compresseur ?
2. Définir le point de rosée et le point d'ébullition à une température donnée.
3. Déterminer les températures inconnues T_B et T_D . Tracer l'allure du cycle dans un diagramme (P, V) en faisant figurer la courbe de saturation et les différentes isothermes.
4. Déterminer le titre massique en vapeur x_D au point D.
5. Déterminer l'efficacité η de la pompe à chaleur.

Données : $M = 30\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ell_v = 300\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c_P = 970\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma = 1,4$, $c_L = 2000\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $R = 8,314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.