

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Physique

Thermodynamique

MPSI

Cours

Méthodes

Exercices résolus

G. FAVERJON

Nouveau programme



Copyrighted material

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Thermodynamique

MPSI

Georges FAVERJON

Professeur en classes préparatoires scientifiques au Lycée du Parc à Lyon

1, rue de Rome - 93561 Rosny-sous-Bois cedex



Copyrighted material

LES NOUVEAUX
Précis
B R É A L

Mathématiques 1^{re} année

- Algèbre-Géométrie / MPSI
- Analyse / MPSI

Physique 1^{re} année

- Mécanique / MPSI
- Électromagnétisme / MPSI
- Électrocinétique / MPSI
- Optique / MPSI - PCSI - PTSI
- Thermodynamique / MPSI

Chimie 1^{re} année

- Chimie / MPSI

Exercices 1^{re} année

- Mathématiques / MPSI
- Physique / MPSI

Maquette et couverture : Sophie Martinet.

Réalisation : Édicompo.

Édition : Sylvie Geinguenaud.

© Bréal 2003



Toute reproduction même partielle interdite.

Dépôt légal : août 2003.

ISBN 2 7495 0230 6

Les Nouveaux Précis Breal ont conçus pour apporter aux étudiants des classes préparatoires **une aide efficace dans leur travail**. Tout en conservant la rigueur des éditions précédentes, nous nous sommes efforcés d'aplanir au mieux toutes les difficultés inhérentes au discours scientifique. Nous savons par expérience que le rythme de la prépa n'autorise aucune perte de temps, et nous pensons qu'une explication claire et précise permet d'éviter au lecteur tout « blocage » inutile.

Strictement conforme au nouveau programme, cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants de première année de la filière MPSI. Chaque chapitre est divisé en trois parties complémentaires.

- Le **Cours**, qui présente les principaux raisonnements à comprendre et à connaître, accompagnés de nombreuses applications directes afin d'assimiler immédiatement les notions traitées.
- Les pages **Méthodes**, qui contiennent deux rubriques indispensables à la progression personnelle : *L'essentiel* permet de mémoriser rapidement tout ce qu'il faut retenir du chapitre, et la *Mise en œuvre* expose les grandes méthodes afin d'acquérir les bons « réflexes » en situation.
- Les **Exercices**, classés par niveaux de difficulté, dont les solutions détaillées sont enrichies d'astuces et de conseils (précédés des logos  ou ). Certains exercices sont accompagnés de courtes indications, comme en colle : il suffit parfois d'un petit « déclic » pour démarrer !

Il nous est apparu nécessaire d'accorder aux **Méthodes** et aux **Exercices** une place équivalente à celle du **Cours**. En effet, l'apprentissage ne peut pas être efficace sans combiner étroitement ces trois dimensions : comprendre, savoir faire et s'entraîner. En revanche, s'il organise intelligemment son travail, l'étudiant pourra s'améliorer dans toutes les disciplines en gérant au mieux son temps et ses efforts, principale condition de la réussite.

Ainsi, les étudiants de MPSI disposeront, en thermodynamique, d'un outil de travail complet, adapté au rythme soutenu de cette première année de préparation aux concours.

Nous espérons que ce nouveau Précis les aidera à accéder avec confiance en deuxième année et nous répondrons volontiers à toute suggestion, remarque ou critique par e-mail à l'adresse infos@editions-breal.fr.

L'éditeur et les auteurs.

This One



P3U2-95Q-12ZL

Copyrighted material

Sommaire

| | |
|---|------------|
| Chapitre 1 ■ Du gaz parfait au fluide réel | 7 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>24</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>30</i> |
| | |
| Chapitre 2 ■ Statique des fluides | 43 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>53</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>57</i> |
| | |
| Chapitre 3 ■ Premier principe de la thermodynamique | 71 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>88</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>93</i> |
| | |
| Chapitre 4 ■ Deuxième principe de la thermodynamique | 111 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>123</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>126</i> |
| | |
| Chapitre 5 ■ Machines thermiques dithermes | 139 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>150</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>154</i> |
| | |
| Chapitre 6 ■ Changement d'état d'un corps pur | 169 |
| <i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre</i> | <i>177</i> |
| <i>Exercices : énoncés, solutions</i> | <i>181</i> |
| | |
| Index | 191 |

Du gaz parfait au fluide réel

Introduction

La thermodynamique est l'étude des phénomènes thermiques en relation avec la dynamique. Les systèmes étudiés, souvent des fluides (gaz ou liquides), comportent un nombre très élevé de constituants élémentaires en interaction. Leur étude est impossible par une méthode mécanique classique.

Deux approches de la thermodynamique sont possibles :

- une approche microscopique statistique à partir des lois physiques usuelles appliquées aux particules qui composent le système,
- une approche macroscopique, le comportement collectif des particules étant défini par quelques paramètres perceptibles à notre échelle, notamment la pression et la température.

Ces deux façons d'aborder la thermodynamique conduisent (heureusement) aux mêmes résultats et conclusions.

La théorie cinétique des gaz repose sur une étude microscopique statistique et fut initiée par le physicien James Clerk Maxwell en 1859 avec le modèle du gaz parfait.

Plan du chapitre 1

| | |
|---|----|
| A. Modèle du gaz parfait monoatomique..... | 8 |
| B. Pression et température cinétiques..... | 10 |
| C. Équilibre thermique – Équilibre thermodynamique..... | 14 |
| D. Propriétés macroscopiques d'un gaz parfait..... | 15 |
| E. Du gaz parfait au fluide réel..... | 17 |
| F. Phases condensées..... | 23 |
| Méthodes | |
| L'essentiel ; mise en œuvre..... | 24 |
| Énoncés des exercices..... | 30 |
| Indications..... | 32 |
| Solutions des exercices..... | 33 |

A. Modèle du gaz parfait monoatomique

A.1. Notion de gaz parfait

Un gaz parfait monoatomique est constitué d'atomes (on parle souvent de « molécules monoatomiques ») assimilés à des sphères dures de taille négligeable devant la distance entre elles.

Les diverses collisions sont supposées élastiques¹. Les interactions entre atomes étant à courte portée, il n'y a pratiquement pas d'interaction en dehors du choc.

Définition 1

Un **gaz parfait monoatomique** est constitué d'un ensemble d'atomes considérés comme des particules ponctuelles sans interaction entre elles².

À cette définition, si on néglige l'influence de la pesanteur, s'ajoutent deux propriétés :

- la répartition des particules est pratiquement uniforme dans le récipient qui les contient³ ;
- les vitesses des particules sont **isotropes**, c'est-à-dire que toutes les orientations possibles des vecteurs vitesse sont équivalentes.

A.2. Distribution des vitesses d'un gaz parfait

Les gaz inertes (hélium, argon, néon, ...), formés de molécules monoatomiques, constituent, en pratique, de bonnes approximations des gaz parfaits et permettent une étude expérimentale.

Toutes les molécules d'un gaz n'ont pas la même vitesse. La distribution des vitesses de molécules d'un gaz parfait peut être déterminée en comptant les molécules qui sortent par un trou de la paroi d'un récipient rempli d'un gaz inerte. On utilise des appareils à jet moléculaire (fig. 1).

Figure 1a

Appareil à jet moléculaire. Les disques D_1 et D_2 tournent simultanément et l'intervalle entre D_1 et D_2 est constant : suivant le module de leur vitesse, les particules franchissant le disque D_1 frappent le disque D_2 en différents endroits.

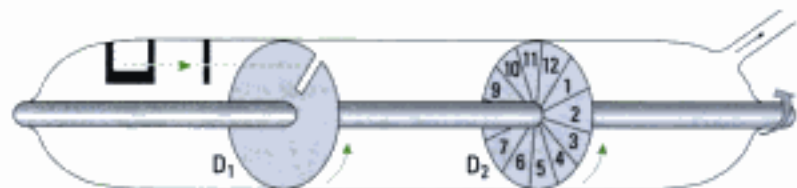


Figure 1b

Répartition des impacts sur le disque D_2 .



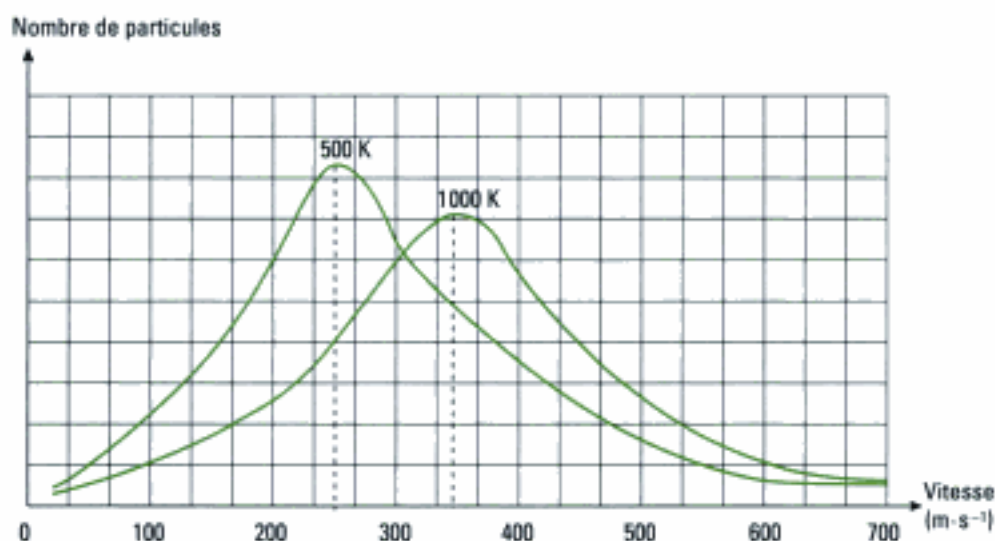
1. Lors d'un choc élastique, l'énergie mécanique se conserve.

2. Il s'agit de la définition la plus répandue d'un gaz parfait, nous présenterons la notion de gaz parfait de façon expérimentale au paragraphe F.

3. Les interactions extérieures, comme le poids, qui pourraient influencer cette répartition sont négligées.

La répartition des points d'impact peut être représentée sur un graphe donnant le nombre de particules en fonction de la vitesse (fig. 2).

Figure 2
Répartition des vitesses des particules à deux températures.

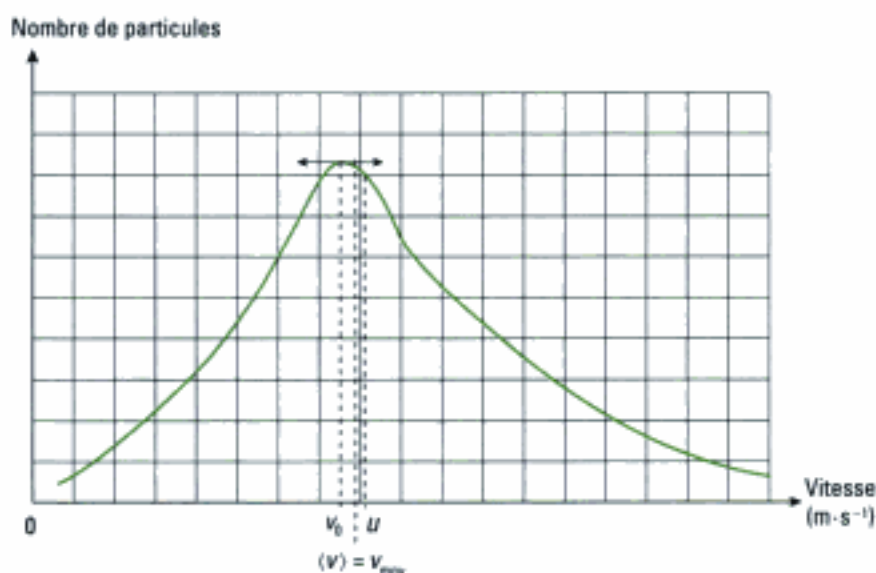


À partir de ces courbes, on définit (fig. 3) :

- la vitesse la plus probable v_0 , vitesse du plus grand nombre de molécules (c'est la vitesse au maximum de la courbe de répartition) ;
- la vitesse moyenne $v_{moy} = \langle v \rangle$, calculée en faisant la moyenne des différentes vitesses possibles⁴ ;
- la vitesse quadratique moyenne $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses.

4. La notation $\langle x \rangle$ représente la valeur moyenne de la grandeur x .

Figure 3
Vitesse la plus probable v_0 , vitesse moyenne v_{moy} et vitesse quadratique moyenne u .



Ces différentes grandeurs ne sont pas égales et on montre que :

$$u > v_{moy} > v_0.$$

Suivant la nature de la situation physique, on utilisera l'une ou l'autre de ces grandeurs.

B. Pression et température cinétiques

B.1. Notion de pression

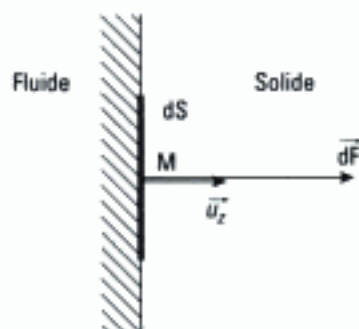
5. Un fluide peut être un liquide ou un gaz.

6. Même si le fluide est au repos au niveau macroscopique, ses molécules sont animées de mouvements microscopiques désordonnés.

Immergeons un corps solide dans un fluide⁵ au repos⁶. Soit un point M de la surface de ce solide et dS une surface élémentaire entourant M (fig. 4).

Figure 4

Action d'un fluide sur un élément de surface d'un solide immergé.



L'agitation des molécules de fluide et leurs chocs sur la surface du solide conduisent à l'existence d'une force \vec{dF} exercée par le fluide sur l'élément de surface dS. Dans un fluide au repos, la force \vec{dF} est orthogonale à la surface dS et orientée vers le solide.

Soit le vecteur unitaire \vec{u}_x orthogonal à dS et orienté, comme le vecteur \vec{dF} , vers le solide, on définit :

$$\vec{dS} = dS \cdot \vec{u}_x.$$

L'orientation du vecteur unitaire \vec{u}_x est choisie en tenant compte du fait que la force est exercée par le fluide qui est à l'intérieur du récipient.

Les vecteurs \vec{dF} et \vec{dS} sont colinéaires et de même sens. Le coefficient de proportionnalité p , scalaire positif, est, par définition, la pression exercée par le fluide en M.

Définition 2

La **pression** exercée par un fluide sur un élément de surface dS entourant un point M est le scalaire positif p tel que :

$$\vec{dF} = p \cdot dS \cdot \vec{u}_x = p \cdot \vec{dS}$$

| |
|--|
| \vec{dF} : force exercée par le fluide (N) |
| p : pression en pascal (Pa) |
| dS : surface élémentaire entourant M (m^2) |
| \vec{u}_x : vecteur unitaire orthogonal à dS et orienté vers le solide |

Les diverses unités utilisées pour exprimer une pression sont :

- le pascal (Pa) dans le Système international ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot m^{-2}$) ;
- l'atmosphère (atm) de l'ordre de grandeur de la pression atmosphérique, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$;
- le bar, proche de l'atmosphère, actuellement utilisé dans les conventions en chimie, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ soit $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$;
- le millimètre de mercure (mm Hg) parfois appelé torr, $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$, soit $1 \text{ torr} = 133,32 \text{ Pa}$ ou, plus connu, $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$.

B.2. Expression de la pression cinétique

La notion de pression s'applique également aux chocs des atomes de gaz parfait monoatomique sur la paroi du récipient qui le contient.

Considérons un récipient de volume V rempli d'un gaz parfait monoatomique formé de N atomes identiques de masse m . Le nombre d'atomes par unité de volume est $\frac{N}{V}$ si la répartition est uniforme.

Soit un élément de surface dS de la paroi du récipient et \vec{u}_z un vecteur unitaire normal à dS et dirigé vers l'extérieur du récipient. Le calcul de la pression p exercée sur dS lors des chocs peut s'effectuer en analysant la variation de quantité de mouvement en un point M contenu dans dS et en appliquant ensuite la relation de la dynamique dans le référentiel terrestre supposé galiléen pour obtenir \vec{dF} .

Ce calcul est complexe dans le cas général. Adoptons un modèle simplifié dans lequel :

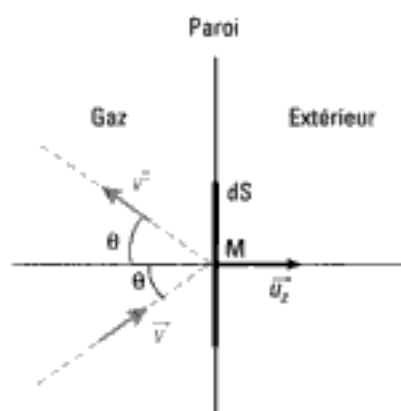
- tous les atomes se déplacent suivant une même direction faisant un angle θ avec la normale à dS caractérisée par \vec{u}_z ;
- tous les atomes ont la même vitesse \vec{v} et peuvent se déplacer dans les deux sens de la direction précédente.

Lors d'un choc élastique⁷ en un point M de dS (fig. 5), une particule incidente subit une variation de quantité de mouvement :

$$\vec{p}' - \vec{p} = m(\vec{v}' - \vec{v}),$$

en notant \vec{v}' la vitesse de la particule après le choc.

Figure 5
Choc élastique d'un atome de gaz sur une paroi.



Comme la composante du vecteur vitesse orthogonale à \vec{u}_z ne varie pas lors du choc élastique et comme $v_x = -v'_x$, la variation de quantité de mouvement de la particule peut aussi s'écrire, en projection sur \vec{u}_z :

$$m(v'_z - v_z) = -2mv_z.$$

Lors du choc d'une seule particule, la variation de quantité de mouvement de l'élément dS de la paroi, opposée à la quantité de mouvement de la particule⁸, est donc vectoriellement :

$$2mv_z \cdot \vec{u}_z = 2m \cdot v \cdot \cos \theta \cdot \vec{u}_z.$$

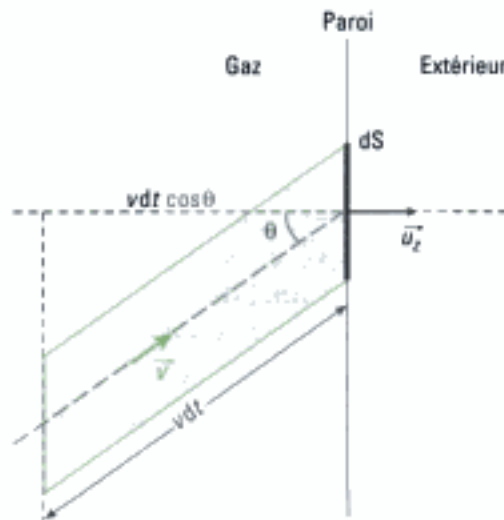
Pendant la durée dt , la variation de quantité de mouvement de l'élément dS dépend du nombre total de particules de vitesse \vec{v} susceptibles d'atteindre dS , donc du nombre de particules contenues dans un « cylindre » oblique de base dS et de longueur $v \cdot dt$ (fig. 6).

7. Le choc étant élastique, le vecteur vitesse des particules ayant rebondi sur la paroi a la même norme que la vitesse incidente et fait le même angle θ avec la normale à la paroi.

8. La variation de quantité de mouvement de la particule est : $\vec{p}' - \vec{p} = m(\vec{v}' - \vec{v}) = 2mv_z \vec{u}_z$.

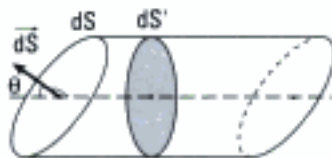
Figure 6

Le « cylindre oblique » contenant les molécules susceptibles d'atteindre la paroi a une section dS et une longueur $v \cdot dt$.



9. Le volume infinitésimal considéré se note d^3V : il s'agit d'un infiniment petit du deuxième ordre dans la mesure où son expression inclut le produit $dt \cdot dS$ de deux infiniment petits du premier ordre.

Le volume du cylindre oblique considéré, de longueur $v \cdot dt$, de section droite $dS' = dS \cdot \cos\theta$, s'exprime sous la forme $dS' \cdot v \cdot dt$ (dS' est la projection de dS dans un plan perpendiculaire à l'axe du cylindre) et finalement : $d^3V = v \cdot dt \cdot dS \cdot \cos\theta$.



Dans le volume considéré, de valeur $d^3V = v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS$, le nombre de particules est :

$$\frac{N}{V} \cdot v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS.$$

Compte tenu de l'isotropie des vitesses, la moitié des particules seulement a une composante de vitesse v_z positive et peut alors atteindre la paroi, ce qui correspond à :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{N}{V} \cdot v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS \text{ particules.}$$

La variation totale de quantité de mouvement de l'élément de paroi de surface dS est donc :

$$\vec{dp}_{\text{totale}} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{N}{V} \cdot v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS \right) \cdot (2m \cdot v \cdot \cos\theta \cdot \vec{u}_z)$$

$$\vec{dp}_{\text{totale}} = \frac{N}{V} \cdot m \cdot v^2 \cdot \cos^2\theta \cdot dt \cdot dS \cdot \vec{u}_z$$

$$\vec{dp}_{\text{totale}} = \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_z^2 \cdot dt \cdot dS \cdot \vec{u}_z.$$

Compte tenu de l'isotropie des vitesses, les trois directions de l'espace cartésien ont la même probabilité donc :

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2.$$

D'autre part, le carré de la vitesse est tel que :

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

et il vient :

$$v_z^2 = \frac{v^2}{3}.$$

On déduit :

$$\vec{dp}_{\text{totale}} = \frac{N}{V} \cdot m \cdot \frac{v^2}{3} \cdot dt \cdot dS \cdot \vec{u}_z.$$

Le modèle simplifié proposé fait apparaître le carré de la vitesse des particules. Dans le cas général où les atomes ont des vitesses quelconques, nous admettrons que l'expression ci-dessus est toujours valable en remplaçant le carré de la vitesse par le carré de la vitesse quadratique moyenne, d'où :

$$\vec{dp}_{\text{totale}} = \frac{N}{V} \cdot m \cdot \frac{u^2}{3} \cdot dt \cdot dS \cdot \vec{u}_z.$$

10. La relation de la dynamique appliquée à l'élément dS de paroi s'exprime par :

$$\vec{dF} = \frac{d\vec{p}_{\text{totale}}}{dt}$$

On déduit par la relation de la dynamique la force élémentaire subie par l'élément dS de paroi¹⁰ :

$$\vec{dF} = \frac{d\vec{p}_{\text{totale}}}{dt} = \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3} \cdot dS \cdot \vec{u}_z$$

Finalement, étant donné que $\vec{dF} = p \cdot dS \cdot \vec{u}_z = p \cdot \vec{dS}$, il vient, pour la pression cinétique :

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3}$$

Propriété 1

La **pression cinétique** exercée sur la paroi d'un récipient par un gaz parfait monoatomique s'écrit :

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3}$$

N : nombre d'atomes de gaz

V : volume du récipient (m^3)

m : masse d'un atome de gaz (kg)

u : vitesse quadratique moyenne ($m \cdot s^{-1}$)

B.3. Température cinétique

Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, on peut montrer que l'énergie cinétique moyenne d'un atome de masse m et de vitesse \vec{v} s'écrit :

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \cdot v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k \cdot T$$

Or la masse étant constante :

$$\left\langle \frac{1}{2} m \cdot v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \cdot u^2$$

Finalement :

$$\frac{1}{2} m \cdot u^2 = \frac{3}{2} k \cdot T$$

où : k est la **constante de Boltzmann** de valeur $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

T est la **température cinétique** liée à l'énergie cinétique moléculaire.

Propriété 2

La température cinétique est la **manifestation macroscopique de l'agitation moléculaire**.

Pour un gaz parfait monoatomique¹¹, la température cinétique T est liée à la vitesse quadratique moyenne des molécules u , une grandeur statistique microscopique, par :

$$\frac{1}{2} m \cdot u^2 = \frac{3}{2} k \cdot T$$

T en kelvin (K)

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

u en $m \cdot s^{-1}$

m en kg

11. Attention, le facteur 3 n'est valable que pour un gaz parfait monoatomique. Par exemple, pour un gaz parfait diatomique, il faut le remplacer par le facteur 5.

La connaissance de la température T permet donc d'accéder à la vitesse quadratique moyenne u :

$$u = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}}$$

Application 1 Calcul de vitesses quadratiques moyennes

Calculer les vitesses quadratiques moyennes de l'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et du krypton ($M_{\text{Kr}} = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à $T = 273 \text{ K}$.

Donnée : le nombre d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Solution

À partir de la relation $u = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}}$, on déduit :

$$u = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}} = \sqrt{\frac{3k \cdot T \cdot N}{M}}$$

Application numérique :

– pour l'hélium, à $T = 273 \text{ K}$, $u = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 273 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{4 \cdot 10^{-3}}} = 1304 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;

– pour le krypton, à $T = 273 \text{ K}$: $u = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 273 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{84 \cdot 10^{-3}}} = 285 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

C. Équilibre thermique Équilibre thermodynamique

C.1. Équilibre thermique

La première approche de la notion de température est la simple sensation physique de chaleur. La variable température, qui joue un rôle fondamental en thermodynamique peut être définie plus précisément de deux façons :

- de façon cinétique en se référant à l'énergie cinétique (d'agitation thermique) microscopique,
- de façon macroscopique avec un **thermomètre**.

La définition macroscopique utilise le **principe zéro de la thermodynamique**, qui s'exprime des deux façons suivantes.

Principe

Principe zéro de la thermodynamique

- Deux corps mis en contact tendent à acquérir un état d'équilibre thermique, ils sont alors à la même température¹².
- Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

12. L'état d'équilibre thermique ainsi obtenu correspond à une température intermédiaire entre les températures des deux corps.

Application :

On peut construire un thermomètre en utilisant un phénomène physique dépendant de la température tel que la dilatation d'une tige métallique. Les variations de longueur de la tige correspondantes nécessitent ensuite un étalonnage et une échelle de température.

L'échelle de température Celsius est ainsi définie par deux points fixes :

- le point zéro pour l'équilibre eau-glace,
- le point cent pour l'équilibre eau-vapeur d'eau.

L'intervalle entre ces deux points est ensuite divisé en cent parties égales.

Cependant, la dilatation dépend du matériau utilisé et ne peut constituer une échelle universelle.

C.2. Équilibre thermodynamique

Lorsque l'équilibre thermique (égalité des températures) et l'équilibre mécanique (égalité des pressions) sont réalisés entre un système et l'extérieur, ce système est en **équilibre thermodynamique**.

Attention, les paramètres qui caractérisent un système ne peuvent être définis que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

C.3. Grandeurs intensives et extensives

Lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, les différents paramètres qui caractérisent un système sont classés en paramètres intensifs et extensifs.

- **Les grandeurs extensives dépendent de la taille du système.** Si on envisage une fraction du système étudié, leur valeur varie dans les mêmes proportions.

Exemples : le volume, la quantité de matière, la masse, ...

- **Les grandeurs intensives ne dépendent pas de la taille du système.** Pour toute fraction du système étudié, elles gardent les mêmes valeurs¹³.

Exemples : la pression, la température, la masse volumique, ...

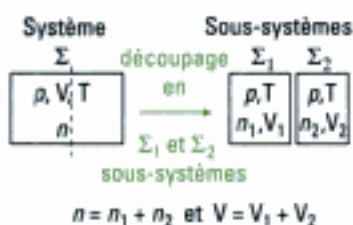
- Les grandeurs intensives s'obtiennent en divisant deux grandeurs extensives l'une par l'autre.

Exemples :

- la masse volumique ρ est le rapport $\rho = \frac{m}{V}$ de la masse sur le volume ;

- le volume molaire est le rapport du volume à la quantité de matière $\frac{V}{n}$.

13.



D. Propriétés macroscopiques d'un gaz parfait

D.1. Équation d'état d'un gaz parfait

À partir des relations $p = \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3}$ et $\frac{1}{2} m \cdot u^2 = \frac{3}{2} k \cdot T$, en éliminant la vitesse quadratique u , on exprime la pression d'un gaz parfait monoatomique :

$$p = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T = \frac{n \cdot k \cdot N \cdot T}{V}$$

où n est le nombre de moles de molécules et N le nombre d'Avogadro.

On pose : $R = k \cdot N$ la **constante des gaz parfaits**. Sa valeur est :

$$R = 1,38 \cdot 10^{-23} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On déduit l'équation d'état du gaz parfait monoatomique :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T^{14}.$$

14. Cette égalité n'est démontrée que pour un gaz parfait monoatomique. Nous l'admettrons pour tous les gaz parfaits, ce que l'on peut montrer expérimentalement.

15. Le produit $p \cdot V$ est homogène à une énergie, exprimée en joule si p est en pascal et V en mètre cube.

Propriété 3

Loi des gaz parfaits

Pour un gaz parfait, les paramètres p , V et T sont liés par l'équation d'état :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

p : pression en pascal (Pa)
 V : volume en mètre cube (m^3)¹⁵
 n : quantité de matière en mole (mol)
 R : constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 T : température en kelvin (K)

Application 2 Volume molaire d'un gaz parfait monoatomique

Calculer le volume occupé par une mole de gaz parfait monoatomique sous 1 bar à 298 K.

Solution

La loi des gaz parfaits conduit à :

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \times 8,32 \times 298}{1 \cdot 10^5} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 24,8 \text{ L.}$$

D.2. Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne U d'un gaz parfait monoatomique est la somme des énergies cinétiques des différents atomes. Il est possible de la calculer en considérant que les N molécules de gaz du système possèdent chacune l'énergie cinétique moyenne $\langle E_c \rangle$.

$$U = \sum \frac{1}{2} \cdot m v_i^2 = N \cdot \langle E_c \rangle$$

$$U = N \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2.$$

Comme pour un gaz parfait monoatomique, la vitesse quadratique s'écrit :

$$u = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}},$$

il vient :

$$U = \frac{3}{2} \cdot k \cdot N \cdot T.$$

En introduisant le nombre n de moles de molécules et le nombre d'Avogadro N , on déduit :

$$U = n \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot N \cdot T.$$

Finalement, pour n moles de gaz parfait monoatomique :

$$U = n \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot R \cdot T \right).$$

Propriété 4

L'énergie interne U d'un gaz parfait¹⁶ ne dépend que de la température.

^{16.} **Attention** : on peut montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait quelconque ne dépend également que de la température mais l'expression précédente n'est valable que pour un gaz parfait monoatomique.

D.3. Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait

D.3.1 - Cas d'un gaz parfait monoatomique

Pour un système de n moles de gaz parfait monoatomique, on peut écrire :

$$U = C_v \cdot T$$

en définissant la **capacité thermique (ou calorifique) à volume constant** :

$$C_v = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R.$$

Propriété 5

La capacité thermique à volume constant d'une mole de gaz parfait monoatomique est :

$$C_v = \frac{3}{2} \cdot R.$$

Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D.3.2 - Généralisation à un gaz parfait quelconque

Propriété 6

L'énergie interne d'un système de n moles de gaz parfait à la température T peut s'écrire :

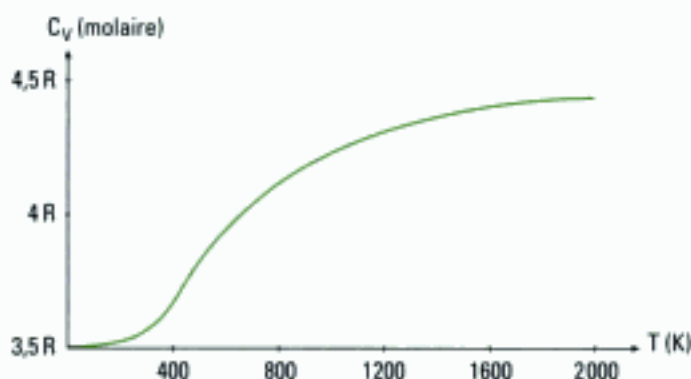
$$U = C_v \cdot T$$

où C_v est la capacité thermique à volume constant du gaz (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Dans le cas général, C_v dépend de la température (fig. 7).

Figure 7

Variation avec la température de la capacité calorifique molaire de la molécule de dioxygène.



E. Du gaz parfait au fluide réel

E.1. Propriétés des gaz aux faibles pressions

Expérimentalement, on constate qu'aux pressions faibles (de l'ordre de 1 bar et inférieures à 1 bar), les gaz réels satisfont à un certain nombre de lois historiques.

Propriété 7

Loi de (Boyle -)Mariotte¹⁷

À température constante :

$$p \cdot V = \text{constante.}$$

17. Edme Mariotte, physicien français (1620-1684), a énoncé la loi qui porte son nom à la suite de ses travaux sur la compressibilité des gaz. Cette loi sera souvent utilisée en exercice sous le nom de loi de Mariotte.

Propriété 8

Loi de Gay-Lussac - Charles

Le rapport des produits $p \cdot V$ à deux températures est indépendant de la nature du gaz. Ainsi pour deux gaz, notés (1) et (2), aux températures T et T' , on obtient :

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{p'_1 \cdot V'_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{p'_2 \cdot V'_2}$$

Propriété 9

Loi d'Avogadro - Ampère

À température constante, le produit $p \cdot V$ est proportionnel au nombre de molécules de gaz et indépendant de la nature du gaz.

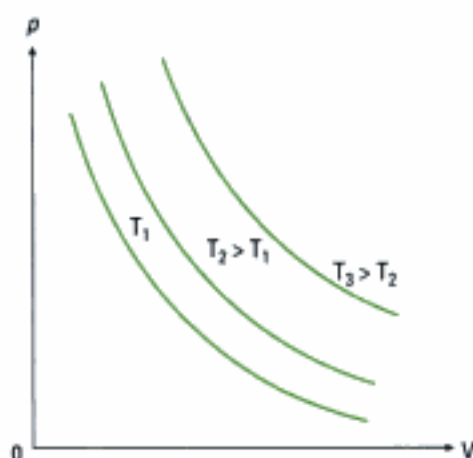
18. Il faut bien connaître les coordonnées de Clapeyron qui sont les plus utilisées dans la suite du cours.

Expérimentalement, les variables pression p , volume V et température T ne sont donc pas indépendantes : **la relation $f(p, V, T) = 0$ est l'équation d'état du gaz**. Pour faciliter la représentation graphique de cette équation, il est possible de fixer une des variables et d'étudier la variation des deux autres. En **coordonnées de Clapeyron** (V en abscisse, p en ordonnée)¹⁸, le tracé des courbes $p(V)$, à température T constante, permet d'obtenir un réseau de courbes **isothermes** (fig. 8).

Figure 8

Isothermes en coordonnées de Clapeyron.

De forme quelconque pour un gaz réel, ce sont des hyperboles pour un gaz parfait.



19. Les coordonnées d'Amagat sont peu employées dans les chapitres suivants.

Les isothermes présentent dans ce système de coordonnées des allures hyperboliques difficilement exploitables : les **coordonnées d'Amagat**¹⁹ qui expriment le produit $p \cdot V$ en fonction de p (fig. 9) apportent des informations complémentaires.

À faible pression, en coordonnées d'Amagat :

- les isothermes sont quasi rectilignes donc extrapolables à $p = 0$ (fig. 9b) ;
- le produit $p \cdot V$ varie peu avec p (fig. 9b) ;
- la limite du produit $p \cdot V$ à $p = 0$ est la même pour tous les gaz à une température donnée (fig. 9c).

Figure 9a

Dans un grand domaine de pression, les isothermes sont inexploitables ; cependant l'ordonnée à $p = 0$ est identique quel que soit le gaz.

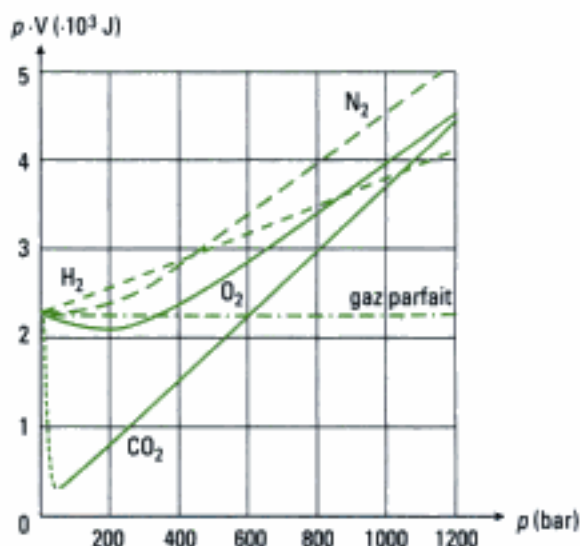


Figure 9b

À basse pression ($p < 1$ bar), les isothermes sont quasi rectilignes, le produit $p \cdot V$ varie peu avec p (isothermes à 0°C).

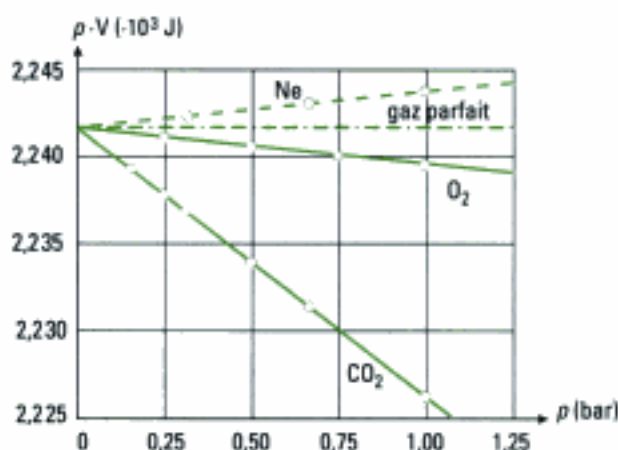
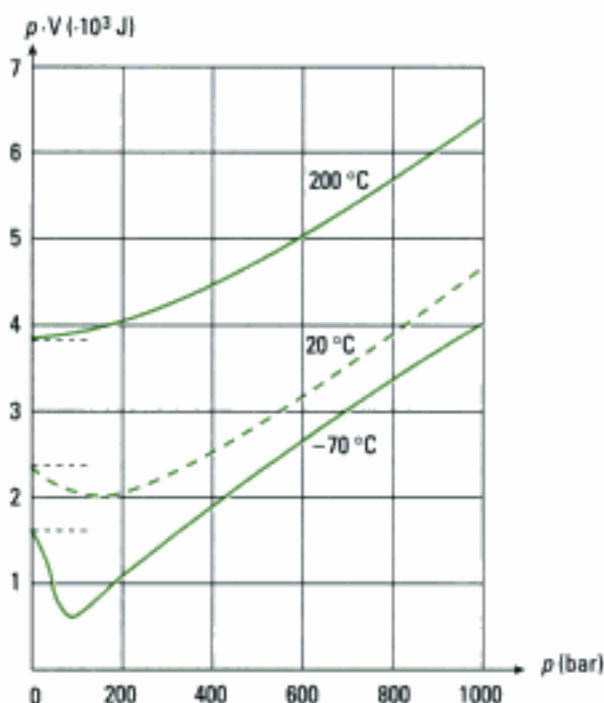


Figure 9c

La limite du produit $p \cdot V$ à $p = 0$ dépend de la température (isothermes de CH_4).



E.2. Échelle de température des gaz parfaits

En parallèle à la définition statistique et cinétique, on considère un gaz parfait comme un gaz qui, à une température T donnée, en coordonnées d'Amagat, aurait la même limite à $p = 0$ qu'un gaz réel, mais pour lequel $p \cdot V = \text{constante}$.

Les courbes isothermes d'un gaz parfait sont parallèles à l'axe des abscisses en coordonnées d'Amagat (fig. 9).

L'échelle de température des gaz parfaits est telle que pour un gaz à deux températures différentes T_1 et T_2 , le rapport de la limite du produit $p \cdot V$ quand p tend vers 0 est égal au rapport des deux températures :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p_1 \cdot V_1}{p_2 \cdot V_2} \right) = \frac{T_1}{T_2}$$

Le choix d'une référence et d'une unité permet de fixer entièrement l'échelle.

20. William Thomson, physicien britannique (1824-1907), fut anobli avec le titre de Lord Kelvin, après ses travaux sur les détentes de gaz et sur l'établissement de l'échelle des températures absolues.

21. La valeur particulière de la référence choisie permet d'avoir, sous une atmosphère, à l'ébullition de l'eau :
 $T_{ab} = 100\text{ }^{\circ}\text{C} = 373,15\text{ K}$.

Définition 3

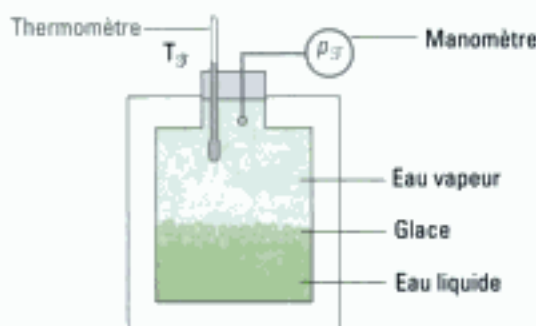
L'échelle de température absolue, notée T , d'un gaz parfait est définie par :

- une unité, le kelvin²⁰ (K),
- une référence, le point triple de l'eau dont la température est fixée à $273,16\text{ K}$ ²¹.

Le point triple de l'eau correspond à la valeur unique de T (et de p) à laquelle coexistent simultanément les trois états physiques de l'eau (voir le chapitre 6) (fig. 10).

Figure 10

Au point triple \mathcal{T} , coexistent les trois états de la matière.
 Pour l'eau, $T_{\mathcal{T}} = 273,16\text{ K}$ et $p_{\mathcal{T}} = 613,3\text{ Pa} = 4,6\text{ mm Hg}$.



Sous 1 atmosphère (101 325 Pa), la glace fond à $273,15\text{ K}$ et la correspondance entre les échelles Kelvin et Celsius est :

$$t\text{ (}^{\circ}\text{C)} = T\text{ (K)} - 273,15.$$

Définition 4

La température Celsius²², notée t et exprimée en degrés Celsius²³, se déduit de la température absolue T , exprimée en kelvins, par :

$$t\text{ (}^{\circ}\text{C)} = T\text{ (K)} - 273,15.$$

22. Anders Celsius, astronome et physicien suédois (1701-1744) a créé l'échelle thermométrique centésimale.

23. Attention : le symbole du degré Celsius est $^{\circ}\text{C}$ alors que celui du kelvin est K (et non pas $^{\circ}\text{K}$ comme souvent rencontré).

E.3. Propriétés des gaz parfaits

E.3.1 - Équation d'état

Les différentes lois historiques permettent de retrouver, à partir de considérations expérimentales, l'équation d'état du gaz parfait :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

Les isothermes d'un gaz parfait sont donc :

- des **hyperboles** en coordonnées de Clapeyron,
- des **droites** parallèles à l'axe des abscisses en coordonnées d'Amagat.

E.3.2 - Densité

Définition 5

La **densité** d'un gaz est le rapport de la masse volumique ρ de ce gaz à la masse volumique de l'air, choisi comme référence, dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}}.$$

La masse volumique d'une masse m de gaz parfait, de masse molaire M , occupant un volume V , s'écrit : $\rho = \frac{m}{V}$, et puisque $\rho \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$, on déduit :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

En appliquant ce résultat à l'air et aux gaz assimilés à des gaz parfaits :

$$\rho_{\text{gaz}} = \frac{p \cdot M_{\text{gaz}}}{R \cdot T} ; \quad \rho_{\text{air}} = \frac{p \cdot M_{\text{air}}}{R \cdot T}$$

Il vient : $d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$, et en utilisant le fait que $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

Propriété 10

La densité par rapport à l'air d'un gaz parfait de masse molaire M_{gaz} s'exprime par :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29} \quad \left| \quad M_{\text{gaz}} \text{ en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \right.$$

E.3.3 - Mélange idéal de gaz parfaits

Un **mélange** de gaz parfaits est **idéal** s'il n'y a pas d'interaction entre les molécules des différents gaz²⁴.

Soit n_i la quantité de matière du gaz i et $n = \sum_i n_i$ la quantité de matière totale dans un mélange idéal de gaz parfaits. Chaque gaz est caractérisé dans le mélange par sa **fraction molaire** x_i telle que :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n}$$

Définition 6

La **pression partielle** p_i du gaz i dans un mélange idéal de gaz parfaits est la pression qu'aurait le gaz s'il occupait seul le même volume total.

En appliquant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

d'où : $p_i = \frac{n_i}{n} \cdot \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_i}{n} \cdot p = x_i \cdot p$.

Il est également possible d'écrire :

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\sum_i n_i \cdot R \cdot T}{V} = \sum_i p_i \quad \text{d'où : } p = \sum_i p_i$$

Propriété 11

Loi de Dalton

La pression totale p d'un mélange idéal de gaz parfaits est la somme des pressions partielles p_i des différents gaz :

$$p = \sum_i p_i \quad \text{avec } p_i = x_i \cdot p \quad (x_i \text{ fraction molaire du gaz } i)$$

24. Notamment il n'y a pas de réaction chimique entre les molécules de gaz.

E.4. Un modèle de gaz réel : le gaz de Van der Waals

Pour essayer de représenter mathématiquement l'évolution de la pression en fonction de la température et du volume pour les gaz réels, plusieurs formes d'équation d'état ont été proposées, à partir de deux considérations :

- Lorsque le volume offert au gaz varie, c'est seulement le volume entre les molécules qui varie ; le volume minimal incompressible est le **volume propre** des molécules ou **covolume**, noté b pour une mole de gaz.
- Les forces de pression dans un gaz réel ne sont pas seulement dues aux chocs, il existe des interactions d'où la considération d'une **pression interne** π .

Van der Waals²⁵ a proposé d'exprimer π sous la forme : $\pi = \frac{a}{V^2}$ (a coefficient molaire dépendant du gaz)²⁶.

Propriété 12

L'équation de Van der Waals relative à une mole de gaz réel apporte des termes correctifs à la pression et au volume dans l'équation d'état du gaz parfait et s'écrit :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T.$$

Pour n moles, cette équation devient :

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T.$$

E.5. Coefficients thermoélastiques d'un fluide réel

L'étude expérimentale permettant d'accéder à l'équation d'état d'un fluide réel consiste à fixer un des paramètres, p , V ou T , et à étudier les variations simultanées des deux autres. Ces mesures permettent en premier lieu de déterminer les coefficients thermoélastiques du fluide²⁷.

Définition 7

Le **coefficient de dilatation isobare** α représente la dilatation relative du fluide, c'est-à-dire la variation de volume relative en fonction de la température, la pression restant constante. Il s'exprime par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Définition 8

Le **coefficient de compressibilité isotherme** χ_T représente l'influence relative de la pression sur le volume, à température constante. Il s'exprime par :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Le volume diminue lorsque la pression augmente et le signe «-» permet de définir un coefficient χ_T positif.

25. Johannes Van der Waals, physicien néerlandais (1837-1923), a établi son équation d'état du fluide réel suite à ses travaux sur les interactions moléculaires.

26. Beaucoup d'autres modèles de gaz réels existent en donnant, par exemple, à la pression interne π différentes expressions.

27. On définit en général trois coefficients thermoélastiques. Le troisième, noté β , ne fait plus partie du programme de cette année.

Application 3 Coefficients thermoélastiques du gaz parfait

Exprimer les coefficients α et χ_T pour un gaz parfait.

Solution

Dans le cas du gaz parfait : $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$.

$$\text{On déduit : } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p} = \frac{V}{T} \qquad \alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{T} = \frac{1}{T} ;$$
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{n \cdot R}{p^2} = -\frac{V}{p} \qquad \chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(-\frac{V}{p}\right) = \frac{1}{p}.$$

F. Phases condensées

L'énergie interne d'un fluide réel, gaz ou liquide, ne dépend pas seulement de la température. Dans la mesure où il existe une équation d'état $f(p, V, T) = 0$, les variables pression, volume et température sont liées et il suffit alors de choisir, en plus de T , une variable parmi V et p pour exprimer l'énergie interne. Usuellement, l'énergie interne est exprimée en fonction de la température T et du volume V .

Dans le cas de phases condensées, liquides ou solides, la pression a une influence très faible sur le volume et le coefficient de compressibilité isotherme est très faible, par exemple pour le cuivre, $\chi_T = 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

Pour une phase condensée, lors d'une évolution infinitésimale représentée par une variation de température dT et une variation de volume dV , on néglige la contribution du volume à la variation d'énergie interne dU .

Propriété 13

En première approximation, l'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la température et s'écrit :

$$dU = C_V \cdot dT.$$

Cette relation s'intègre entre les températures T_1 et T_2 de façon à déterminer la variation d'énergie interne. Si la capacité thermique C_V est assimilée à une constante dans le domaine de température considéré, il vient :

$$U(T_2) - U(T_1) = C_V(T_2 - T_1).$$

L'essentiel

✓ Modèle du gaz parfait monoatomique

- Un **gaz parfait monoatomique** est constitué d'un ensemble d'atomes considérés comme des particules ponctuelles sans interaction entre elles.
- Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, il faut, en outre, que la répartition des atomes soit **uniforme** et que leurs vitesses soient **isotropes**.
- Les vitesses des molécules d'un gaz parfait sont telles que :

$$u > v_{\text{moy}} > v_0 \quad \left\{ \begin{array}{l} v_0 : \text{vitesse la plus probable} \\ v_{\text{moy}} = \langle v \rangle : \text{vitesse moyenne} \\ u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} : \text{vitesse quadratique moyenne} \end{array} \right.$$

✓ Pression cinétique

- Dans un fluide au repos, la force \vec{dF} subie par un élément de surface dS entourant un point M s'écrit :

$$\vec{dF} = p \cdot dS \cdot \vec{u}_z = p \cdot \vec{dS} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{dF} : \text{force exercée par le fluide (N)} \\ p : \text{pression exercée par le fluide en M (Pa)} \\ dS : \text{surface élémentaire entourant M (m}^2\text{)} \\ \vec{u}_z : \text{vecteur unitaire orthogonal à } dS \text{ et orienté vers le solide} \end{array} \right.$$

- La **pression cinétique** p exercée par un gaz parfait monoatomique sur un élément de paroi du récipient qui le contient vaut :

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{m \cdot u^2}{3} \quad \left\{ \begin{array}{l} N : \text{nombre d'atomes de gaz} \\ V : \text{volume du récipient (m}^3\text{)} \\ m : \text{masse d'un atome de gaz (kg)} \\ u : \text{vitesse quadratique moyenne (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

✓ Température cinétique

- La **température cinétique** T est la manifestation macroscopique de l'agitation moléculaire. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, elle s'exprime à partir de l'énergie cinétique moyenne d'un atome :

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

avec : $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ **constante de Boltzmann**.

- L'unité SI de température est le **kelvin** (K) dont la référence est le point triple de l'eau fixé à 273,16 K. La correspondance entre les échelles kelvin et Celsius s'écrit :

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15.$$

✓ Système en équilibre thermodynamique

- Lorsque l'équilibre thermique (égalité des températures) et l'équilibre mécanique (égalité des pressions) sont réalisés entre un système et le milieu extérieur, ce système est en **équilibre thermodynamique**.
- Un système à l'équilibre est caractérisé par :
 - des grandeurs **extensives**, qui dépendent de la taille du système (le volume, la quantité de matière, la masse, ...)

– des grandeurs **intensives**, qui ne dépendent pas de la taille du système (la pression, la température, la masse volumique, ...).

✓ Propriétés des gaz parfaits

- L'équation d'état d'un gaz parfait relie la pression p du gaz, le volume V qu'il occupe et sa température T par :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \left\{ \begin{array}{l} p : \text{pression en pascal (Pa)} \\ V : \text{volume en mètre cube (m}^3\text{)} \\ n : \text{quantité de matière en mole (mol)} \\ R : \text{constante des gaz parfaits (} R = k \cdot N = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \\ T : \text{température en kelvin (K)} \end{array} \right.$$

- En **coordonnées de Clapeyron** (V en abscisse, p en ordonnée), les isothermes $p(V)$ du gaz parfait (T constante) sont des hyperboles. En **coordonnées d'Amagat** (p en abscisse, $p \cdot V$ en ordonnée), ce sont des droites horizontales.
- L'**énergie interne** U d'un gaz parfait, exprimée en joule (J), est la somme des énergies cinétiques de tous les atomes. Elle ne dépend que de la température T :

$$U = C_V \cdot T \quad \left\{ \begin{array}{l} n : \text{quantité de matière en mole (mol)} \\ C_V : \text{capacité thermique à volume constant (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \\ T : \text{température en kelvin (K)} \end{array} \right.$$

Pour une mole de gaz parfait monoatomique : $C_V = \frac{3}{2} \cdot R$.

- La **densité** d'un gaz est le rapport (sans unité) de la masse volumique ρ de ce gaz à celle de l'air dans les mêmes conditions de température T et de pression p . Pour un gaz parfait de masse molaire M_{gaz} ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29} \text{ avec } M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Dans un mélange de gaz parfaits idéal, la **pression partielle** p_i du gaz i est la pression qu'aurait le gaz s'il occupait seul le même volume total. La pression totale p du mélange est la somme des pressions partielles p_i des différents gaz (loi de Dalton) :

$$p = \sum_i p_i \text{ avec } p_i = x_i \cdot p \text{ (} x_i \text{ fraction molaire du gaz } i\text{)}.$$

✓ Fluide réel

- L'équation d'état du modèle de gaz réel de Van der Waals pour une mole de gaz est :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

où b est le volume propre des molécules ou covolume

et $\pi = \frac{a}{V^2}$ est la pression interne, résultante des forces d'interaction.

- Les **coefficients thermoélastiques** d'un fluide sont :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ (coefficient de dilatation isobare en } \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ (coefficient de compressibilité isotherme en } \text{Pa}^{-1}\text{)}.$$

✓ Phases condensées

Dans le cas d'une phase condensée dont la température varie de dT , on néglige généralement la variation de volume. La variation d'énergie interne s'écrit alors :

$$dU = C_V \cdot dT.$$

Mise en œuvre

Méthode n° 1

Comment déterminer les caractéristiques de deux gaz parfaits en équilibre ?

Considérons deux gaz parfaits séparés par une paroi (piston mobile ou paroi perméable à la chaleur). Après un déplacement de cette paroi, on étudie le nouvel équilibre obtenu.

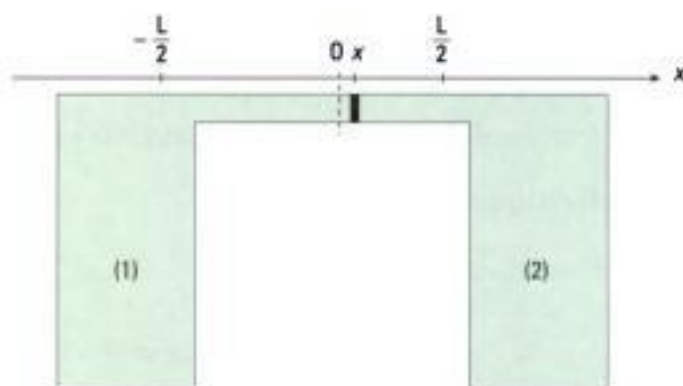
→ Savoir faire

- ❶ Écrire l'égalité correspondant à l'état d'équilibre des deux fluides :
 - dans le cas de deux fluides séparés par un piston mobile sans frottements, il y a équilibre mécanique, et donc égalité des pressions, entre les deux fluides, lorsque le piston est immobile.
 - dans le cas de deux fluides séparés par une paroi perméable à la chaleur, il y a équilibre thermique, et donc égalité des températures, entre les deux fluides lorsque l'équilibre global est atteint.
- ❷ Écrire l'équation d'état des gaz parfaits pour chacun des deux gaz.
- ❸ Écrire les équations supplémentaires qui sont nécessaires à la détermination des inconnues. Ainsi, penser à utiliser la conservation de la matière dans un système fermé.
- ❹ Résoudre le système d'équations obtenu puis répondre précisément à la question.

→ Application

Deux récipients, notés (1) et (2), de même volume $V = 40,0 \text{ mL}$ sont reliés par un tube fin de section $s = 20 \text{ mm}^2$ et de longueur $L = 40,0 \text{ cm}$. Ils contiennent un même gaz parfait sous la pression $p = 1,00 \text{ bar}$ à la température $T = 300 \text{ K}$.

Ces deux récipients sont séparés par un petit index de mercure de dimensions négligeables initialement placé au centre O du tube.



- 1) Calculer la quantité de matière, en mole, de gaz contenu dans chacun des deux récipients.
- 2) On porte le récipient (1) à la température $T' = 350 \text{ K}$. Calculer le déplacement x de l'index de mercure.

Solution

1) Le volume total de chaque récipient, tube compris, est :

$$V_i = V + s \cdot \frac{L}{2}.$$


Application numérique :

$$V_i = 40,0 + 20 \cdot 10^{-2} \times 20 = 44 \text{ cm}^3 = 40 \text{ mL}.$$

 Dans l'application numérique, toutes les grandeurs sont en centimètres ou dans les unités dérivées (cm² ou cm³). On obtient un volume en cm³ avec 1 cm³ = 1 mL.

On applique la loi des gaz parfaits à l'un des deux récipients pour obtenir la quantité de matière :

$$n = \frac{p \cdot V_i}{R \cdot T} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 44 \cdot 10^{-6}}{8,32 \times 300} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

2)  L'index de mercure se déplace de manière à être en équilibre donc à être soumis à une pression identique de la part des deux gaz. Le gaz contenu dans le récipient 1, de pression p' à la température T' est alors en équilibre mécanique par rapport au gaz du récipient 2, de pression p' à la température T .

 L'équation d'état s'écrit :

$$- \text{pour le gaz du compartiment 1, } p' \cdot V_1' = n \cdot R \cdot T' ;$$

$$- \text{pour le gaz du compartiment 2, } p' \cdot V_2' = n \cdot R \cdot T.$$

On a obtenu un système de deux équations à trois inconnues : p' , V_1' et V_2' .

 On sait que :

$$V_1' = V + s \left(\frac{L}{2} + x \right) \text{ et } V_2' = V + s \left(\frac{L}{2} - x \right)$$

où x est le déplacement de l'index.

On peut alors écrire le système suivant :

$$p' \cdot \left[V + s \left(\frac{L}{2} + x \right) \right] = n \cdot R \cdot T'$$

$$p' \cdot \left[V + s \left(\frac{L}{2} - x \right) \right] = n \cdot R \cdot T.$$

 Pour résoudre ce système, on fait le rapport des deux équations :

$$\frac{V + s \left(\frac{L}{2} + x \right)}{V + s \left(\frac{L}{2} - x \right)} = \frac{T'}{T}$$

d'où

$$T \left[V + s \left(\frac{L}{2} + x \right) \right] = T' \left[V + s \left(\frac{L}{2} - x \right) \right]$$

$$V(T - T') + s \frac{L}{2} (T - T') = -sx(T + T').$$

Finalement, on obtient :

$$x = \frac{\left(V + s \frac{L}{2} \right) \cdot (T' - T)}{s \cdot (T' + T)}.$$

 La dilatation du gaz dans le récipient (1) sous l'effet d'une augmentation de la température amène un déplacement de l'index de mercure dans le sens positif de l'axe Ox .

Application numérique :

$$x = \frac{(40,0 + 20 \cdot 10^{-2} \times 20,0)(350 - 300)}{20 \cdot 10^{-2} (350 + 300)} = 16,9 \text{ cm}.$$



Les volumes étant en cm^3 et les surfaces en cm^2 , on obtient x en cm .

Méthode n° 2

Comment calculer un coefficient thermoélastique à partir d'une équation d'état ?

On connaît l'équation d'état d'une mole de gaz réel dont on souhaite calculer un coefficient thermoélastique.

→ Savoir faire

- ❶ Écrire l'expression du coefficient demandé.
- ❷ À partir de l'équation d'état du fluide, rechercher si l'expression de la variable à dériver est facilement accessible. Par exemple, pour calculer le coefficient $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, il est nécessaire d'exprimer le volume V en fonction des autres variables.
Dans le cas où cette expression est difficile ou impossible à obtenir, chercher à utiliser la dérivée partielle inverse : dans l'exemple ci-dessus, pour utiliser la dérivée partielle $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$, il faut exprimer T en fonction de V .
- ❸ Calculer la dérivée partielle et reporter dans l'expression du coefficient thermoélastique.

→ Application

Exprimer le coefficient de compressibilité isotherme χ_T pour une mole de gaz réel suivant l'équation de Clausius : $\left(p + \frac{a}{T \cdot V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$.

Solution

- ❶ Le coefficient de compressibilité isotherme s'écrit :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

- ❷ À partir de l'équation de Clausius, il n'est pas possible d'exprimer V en fonction de p pour calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

En revanche, il est aisé d'écrire :

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T \cdot V^2},$$

ce qui permet de calculer $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$. On peut ensuite déduire :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

- ❸ La dérivée partielle de p par rapport à V , à température constante, s'écrit :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{R \cdot T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{T \cdot V^3}$$

On déduit :

$$\chi_T = -\frac{1}{V \cdot \left[\frac{2a}{T \cdot V^3} - \frac{R \cdot T}{(V - b)^2}\right]}$$

Comment calculer une petite variation à partir de coefficients thermoélastiques ?

On dispose d'un fluide réel dont un ou plusieurs coefficients thermoélastiques sont connus. On souhaite calculer la variation d'une des grandeurs (volume, température, pression) associées au fluide.

→ Savoir faire

- 1 Rechercher parmi les coefficients thermoélastiques celui qui correspond à la variation à étudier. Par exemple, considérons la variation de volume ΔV due à une variation de température ΔT , la pression restant constante. L'influence de la température sur le volume, à pression constante, est représentée mathématiquement par $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ qui apparaît dans le coefficient α .
- 2 Si la variation relative de température est très faible (moins de 1 %), il est souvent possible d'assimiler le rapport des variations macroscopiques à la dérivée partielle. Ainsi, dans l'exemple précédent, il est possible d'assimiler $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ et $\frac{\Delta V}{\Delta T}$.
- 3 Calculer la variation désirée en utilisant le coefficient thermoélastique approprié.
- 4 Vérifier que la variation obtenue est très faible afin de valider la méthode utilisée.

→ Application

Calculer la variation subie par un volume $V = 10 \text{ mL}$ de mercure lorsque la pression environnante varie de 1,00 bar à 1,01 bar à la température $T = 298 \text{ K}$.

Donnée : le coefficient de compressibilité isotherme du mercure $\chi_T = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

Solution

- 1 On veut déterminer la variation de volume associée à une augmentation de pression, soit déterminer le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta p}$ pour une température $T = 298 \text{ K}$. L'influence de la pression sur le volume apparaît dans l'expression du coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Il vient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\chi_T \cdot V.$$

À température constante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{dV}{dp}.$$

- 2 En assimilant les variations de volume et de pression considérées à de petites variations, il vient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{dV}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta p} = -\chi_T \cdot V.$$

- 3 On déduit :

$$\Delta V = -\chi_T \cdot V \cdot \Delta p$$

 L'augmentation de pression conduit à une diminution de volume : $\Delta V < 0$.

Application numérique : $\Delta V = -3,9 \cdot 10^{-11} \times 10 \times (1,01 - 1,00) \cdot 10^5 = -3,9 \cdot 10^{-7} \text{ mL}$.

 Il est nécessaire d'exprimer p en pascal, pour tenir compte de l'unité de χ_T . En revanche, en laissant V en millimètre, on obtient ΔV en millilitre.

- 4 La variation de volume est très faible et justifie l'utilisation d'une telle méthode. De plus, le volume étant donné avec deux chiffres significatifs, un correctif au septième chiffre après la virgule n'aurait pas de sens.

Exercices

Données numériques utiles pour les applications numériques :

- nombre d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Q.C.M.

Ex. 1

L'énergie interne U d'une mole de gaz parfait monoatomique est :

- a) $\frac{3}{2} \cdot k \cdot T$; b) $\frac{3}{2} \cdot R \cdot T$; c) $C_V \cdot T$; d) $\frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2$.

Ex. 2 Vrai ou faux ?

- 1) La pression cinétique est proportionnelle à la température T .
- 2) La vitesse quadratique moyenne d'un gaz parfait monoatomique est proportionnelle à la température T .
- 3) Le gramme par centimètre cube est une unité plus petite que le kilogramme par mètre cube.
- 4) L'intensité d'un courant électrique est une grandeur intensive.
- 5) Les courbes isothermes d'un gaz parfait sont des hyperboles en coordonnées de Clapeyron.
- 6) Dans le cas d'un mélange idéal de deux gaz parfaits contenant le même nombre de moles de chaque gaz, les pressions partielles sont égales.

Niveau 1

Pour les molécules diatomiques considérées ci-après, l'énergie cinétique moyenne des molécules est de la forme :

$$E = \frac{5}{2} \cdot k \cdot T.$$

Ex. 3 Vitesse quadratique moyenne et température

Calculer pour le dihydrogène les vitesses quadratiques moyennes des molécules aux températures $T_1 = 300 \text{ K}$ et $T_2 = 600 \text{ K}$.

Donnée : $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 4 Proportionnalité des vitesses quadratiques moyennes

On mélange dans un récipient des atomes d'argon ($M_{\text{Ar}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et des molécules de dioxygène

($M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Au bout d'un temps suffisamment long, la température est uniforme dans le récipient.

- 1) Calculer le rapport des vitesses quadratiques moyennes de ces particules.
- 2) Déterminer les valeurs des vitesses quadratiques moyennes pour une température $T = 330 \text{ K}$.

Ex. 5 Calcul d'une vitesse quadratique moyenne

À la température T , un récipient contient 2 moles de dioxygène ($M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 5 moles d'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). La vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène est $u_{\text{O}_2} = 450 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes d'hélium.

Ex. 6 Grandeurs intensives et extensives

Parmi les grandeurs suivantes, lesquelles sont intensives et lesquelles sont extensives : longueur, fréquence, masse, masse volumique, indice de réfraction ?

Ex. 7 Recherche de la composition d'un alliage

Le laiton est un alliage de zinc et de cuivre. On suppose que la formation de cet alliage n'entraîne pas de variation de volume.

Un cylindre de laiton, de rayon $r = 2 \text{ cm}$, de hauteur $h = 4,8 \text{ cm}$, a une masse $m = 500 \text{ g}$. Sachant que les masses volumiques du cuivre et du zinc sont respectivement $8,9$ et $7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, déterminer les masses de cuivre et de zinc dans le cylindre considéré.

Ex. 8 Échelles de température

1) Quelle température absolue est le double de la température 28°C ?

2) L'échelle de température Fahrenheit est telle que : $0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$; $100^\circ\text{C} = 212^\circ\text{F}$.

À quelle température en degrés Celsius correspond la température 77°F ? (La température Fahrenheit est une fonction linéaire de la température Celsius.)

Ex. 9 Covolume d'un gaz monoatomique

Les atomes de néon, supposés sphériques, ont pour rayon $r = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Calculer le covolume associé à une mole de néon.

Ex. 10 Limites de l'équation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals (ici pour une mole de gaz) apporte quelques « corrections » par rapport à l'équation du gaz parfait : $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$.

Démontrer que l'équation de Van der Waals permet de retrouver l'équation d'état du gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro.

Niveau 2

Ex.11 Variation de volume du cuivre

Un bloc de cuivre de volume $V = 20 \text{ cm}^3$ est initialement sous la pression $p = 1,013 \text{ bar}$ à la température $T = 295 \text{ K}$.

Les variations envisagées seront considérées comme des petites variations.

1) On porte sa température à $T' = 295,5 \text{ K}$, sous $1,013 \text{ bar}$. Déterminer l'augmentation de volume correspondante.

2) À partir de l'état initial, on élève la pression de $0,050 \text{ bar}$ à 295 K . Déterminer la variation de volume correspondante.

Données : pour le cuivre, $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;
 $\chi_T = 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

Ex.12 Coefficient thermoélastiques du gaz de Van der Waals

Exprimer les coefficients thermoélastiques α et χ_T pour une mole de gaz réel suivant l'équation de Van

der Waals : $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$

Ex.13 Dilatation du mercure dans un thermomètre

Le tube d'un thermomètre est totalement rempli de mercure.

On négligera la dilatation du verre et les variations envisagées seront considérées comme des petites variations.

1) Quelle est la surpression subie par l'enveloppe de verre lorsque la température augmente de $1 \text{ }^\circ\text{C}$?

2) En supposant que l'enveloppe de verre peut supporter une surpression de 10 bars , quelle augmentation de température peut-elle supporter sans rupture ?

Données :

– les différentes dérivées partielles sont liées par :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 ;$$

– coefficients thermoélastiques du mercure :

$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\chi_T = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

Ex.14 Mélange et pressions partielles

On mélange dans un ballon de volume $V = 10 \text{ L}$, à la température $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$:

5 g d'hélium, 4 g de néon et 7 g de diazote N_2 .

Tous les gaz sont considérés comme parfaits et le mélange est supposé idéal. Déterminer les pressions partielles des différents gaz et la pression totale.

Données : $M(\text{He}) = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(\text{Ne}) = 10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex.15 Échange de matière entre deux récipients

Un récipient de volume $V_1 = 2 \text{ L}$ est rempli d'un gaz parfait sous la pression $p_1 = 0,80 \text{ bar}$ à la température $T_1 = 300 \text{ K}$.

1) Calculer la quantité de matière, en mole, du gaz contenu dans le récipient.

2) Le récipient précédent, noté (1), est relié par un tube de volume négligeable à un récipient (2) de volume $V_2 = V_1$ et contenant initialement le même gaz parfait à la même température et sous la même pression.

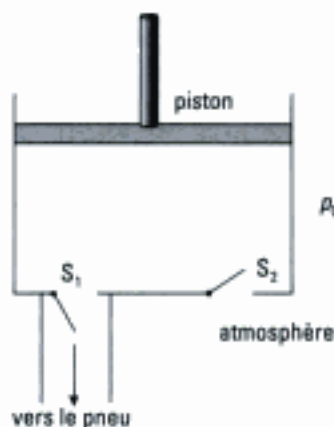
Le récipient (2) est porté à la température $T_2 = 360 \text{ K}$. On néglige les échanges thermiques possibles entre les deux récipients par l'intermédiaire du tube.

Calculer la pression et les quantités de matière dans chaque récipient à l'équilibre mécanique.

Niveau 3

Ex.16 Étude d'une pompe

On se propose de gonfler un pneu de volume intérieur $V = 40 \text{ L}$ au moyen d'une pompe dont le principe est schématisé ci-dessous.



La pression extérieure est $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ et l'air est considéré comme un gaz parfait. Le corps de pompe a un volume $V = 1 \text{ L}$ et on néglige le volume restant dans la pompe lorsque le piston est enfoncé à fond. Les transformations sont supposées isothermes.

Initialement, le piston est complètement enfoncé et le pneu contient de l'air sous la pression p_0 .

1) Calculer la pression dans le pneu après un aller-retour du piston.

2) Quel est le nombre de coups de pompe à donner pour amener la pression intérieure à $2p_0$?

Ex.17 Minima du produit $p \cdot V$ et température de Mariotte

L'équation relative à une mole de gaz de Van der Waals

$$\text{s'écrit : } \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T.$$

On se propose d'étudier les isothermes correspondantes en coordonnées d'Amagat $p \cdot V = f(p)$.

1) Afin d'éliminer la variable V de l'équation, on pose usuellement : $p \cdot V = y$. Écrire l'équation d'état de Van der Waals en variables y et p .

2) Lorsque les isothermes passent par un minimum en coordonnées d'Amagat, l'existence de ce minimum est représentée par $\left(\frac{\partial y}{\partial p} \right)_T = 0$.

a) Déterminer la relation entre p et y au minimum d'une isotherme donnée.

b) Quelle est la courbe définie dans ce système de coordonnées par l'ensemble des minima des isothermes ?

3) Calculer la température de Mariotte T_M de l'isotherme qui admet une tangente horizontale à pression quasi nulle. Que peut-on dire des isothermes telles que $T > T_M$?

Indications

Ex.3

Bien exprimer la masse molaire dans le Système international, en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex.7

Utiliser la conservation de la masse. Les volumes s'ajoutent dans ce cas.

Ex.11

1) À pression constante, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{dV}{dT}$ que l'on peut assimiler à $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ pour de petites variations.

2) De même, à température constante, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{dV}{dp}$ que l'on peut assimiler à $\frac{\Delta V}{\Delta p}$ pour de petites variations.

Ex.12

Dans la mesure où il est impossible d'exprimer V en fonction de T et p pour calculer les dérivées partielles correspondantes, exprimer T , puis p , en fonction des autres variables et calculer $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$.

On en déduit ensuite $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

Ex.13

Comme à l'exercice 11, les variations étant faibles, on peut assimiler, à volume constant $\frac{dp}{dT}$ et $\frac{\Delta p}{\Delta T}$.

Ex.15

Penser à exprimer la conservation de la quantité de matière totale.

Lorsque l'équilibre mécanique est réalisé, la pression est identique dans les deux récipients.

Ex.16

Penser à exprimer la conservation de la quantité de matière totale, après un aller-retour, puis après n aller-retours du piston.

Ex.17

1) Bien prendre garde à éliminer totalement V de l'équation, en utilisant le fait que $V = \frac{y}{p}$.

2) Après avoir obtenu une équation de la forme $f(p, y, T) = 0$, il faut différencier l'expression obtenue pour faire apparaître dy et dp et en déduire $\frac{dy}{dp}$.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

L'énergie interne d'une mole de gaz parfait monoatomique s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T = C_V \cdot T$$

avec $C_V = \frac{3}{2} \cdot R$ capacité thermique molaire du gaz parfait.

Les réponses **b** et **c** sont donc correctes.

Exercice 2

- 1) Vrai puisque la pression s'écrit $p = \frac{1}{3} \cdot \frac{N \cdot m \cdot u^2}{V}$ et que $u^2 = \frac{3 \cdot k \cdot T}{m}$.
- 2) Faux, c'est le carré de la vitesse quadratique moyenne qui est proportionnel à la température T .
- 3) Faux : $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- 4) Faux. La charge électrique est une grandeur additive, donc extensive. L'intensité, charge électrique à travers une surface par unité de temps, l'est également.
- 5) Vrai, puisque $p = \frac{\text{constante}}{V}$.
- 6) Vrai, puisque la pression partielle est de la forme $p_i = x_i \cdot p$ avec ici $x_i = \frac{1}{2}$.

Niveau 1

Exercice 3

Pour une molécule de dihydrogène (diatomique) de masse m , l'énergie cinétique moyenne s'écrit :

$$E_C = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 = \frac{5}{2} \cdot k \cdot T.$$

La vitesse quadratique moyenne u est donc de la forme :

$$u = \sqrt{\frac{5k \cdot T}{m}}.$$

Comme $m \cdot N = M(\text{H}_2)$ et que $R = k \cdot N$, il vient :

$$u = \sqrt{\frac{5k \cdot T \cdot N}{M}} = \sqrt{\frac{5R \cdot T}{M}}.$$

Aux températures proposées, il vient :

$$\begin{cases} u_{300} = \sqrt{\frac{5 \times 8,32 \times 300}{2 \cdot 10^{-3}}} = 2498 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ u_{600} = \sqrt{\frac{5 \times 8,32 \times 600}{2 \cdot 10^{-3}}} = 3532 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \end{cases}$$

Exercice 4

- 1) La vitesse quadratique moyenne s'exprime différemment suivant qu'il s'agit d'une molécule monoatomique ou diatomique.



Bien vérifier la nature des molécules du gaz étudié avant tout calcul.

$$\text{Pour l'argon, } E_c = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \text{ et } u_{Ar} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{Ar}}}$$

$$\text{Pour le dioxygène, } E_c = \frac{5}{2} \cdot k \cdot T \text{ et } u_{O_2} = \sqrt{\frac{5 \cdot R \cdot T}{M_{O_2}}}$$

On en déduit :

$$\frac{u_{Ar}}{u_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2} \times 3}{M_{Ar} \times 5}} = \sqrt{\frac{32 \times 3}{40 \times 5}} = 0,693.$$

2) À $T = 330 \text{ K}$, les vitesses quadratiques moyennes ont pour valeur :

$$\begin{cases} u_{Ar} = \sqrt{\frac{3 \times 8,32 \times 330}{40 \times 10^{-3}}} = 454 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ u_{O_2} = \sqrt{\frac{5 \times 8,32 \times 330}{32 \times 10^{-3}}} = 655 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \end{cases}$$

Exercice 5

Comme dans l'exercice 4, les vitesses quadratiques moyennes s'expriment sous la forme :

$$\begin{cases} u_{He} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M_{He}}} \\ u_{O_2} = \sqrt{\frac{5 \cdot R \cdot T}{M_{O_2}}} \end{cases}$$



Comme dans l'exercice précédent, l'hélium, un gaz monoatomique nécessite le coefficient 3, et le dioxygène, un gaz diatomique, le coefficient 5.

Le rapport des vitesses s'écrit :

$$\frac{u_{He}}{u_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2} \cdot 3}{M_{He} \cdot 5}}$$

On déduit :

$$u_{He} = u_{O_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{O_2} \cdot 3}{M_{He} \cdot 5}} = 986 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Exercice 6

Les grandeurs extensives (ou additives) sont la longueur et la masse.

Les grandeurs intensives sont la fréquence, la masse volumique et l'indice de réfraction.

Exercice 7

Les équations de conservation du volume et de la masse s'écrivent :

$$\begin{cases} V = V_{Cu} + V_{Zn} & (1) \\ m = \rho_{Cu} \cdot V_{Cu} + \rho_{Zn} \cdot V_{Zn} & (2) \end{cases}$$

en désignant par ρ_{Cu} et ρ_{Zn} les masses volumiques respectives du cuivre et du zinc.

D'autre part : $V = (\pi r^2) \cdot h = \pi \times (2 \cdot 10^{-2})^2 \times 4,8 \cdot 10^{-2} = 60,3 \text{ cm}^3$.

En reportant V_{Zn} tiré de l'équation (1) dans l'équation (2), il vient :

$$m = \rho_{Cu} \cdot (V - V_{Zn}) + \rho_{Zn} \cdot V_{Zn}.$$

D'où :

$$V_{\text{Zn}} = \frac{m - \rho_{\text{Cu}} \cdot V}{\rho_{\text{Zn}} - \rho_{\text{Cu}}} = \frac{500 - 8,9 \times 60,3}{8,9 - 7,1} = 20,4 \text{ cm}^3.$$

Un calcul du même type ou une simple soustraction conduisent à : $V_{\text{Cu}} = 39,9 \text{ cm}^3$.

Finalement :

$$\begin{cases} m_{\text{Zn}} = \rho_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{Zn}} = 144,9 \text{ g} \\ m_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}} = 355,1 \text{ g}. \end{cases}$$

Exercice 8

- 1) La température Celsius $\theta = 28^\circ\text{C}$ correspond à $T = 28 + 273 = 301 \text{ K}$. La température demandée est donc **602 K**.
- 2) Entre 0°C et 100°C , les cent degrés Celsius correspondent à 180°F , entre 32°F et 212°F .



La fusion et l'ébullition de l'eau servent de référence. Il faut interpoler entre les bornes en $^\circ\text{F}$ pour faire correspondre une valeur en $^\circ\text{C}$.

Une température de 77°F correspond à $77 - 32 = 45^\circ\text{F}$ au-dessus de la température de fusion de la glace.

Ainsi : 180°F correspondent à 100°C ;

45°F correspondront à $\theta^\circ\text{C}$.

$$\text{D'où : } \theta = 45 \times \frac{100}{180} = 25^\circ\text{C}.$$

Exercice 9

Le covolume est le volume « propre » des molécules, soit le volume de N sphères de rayon r , donc de volume $\frac{4}{3} \pi r^3$.

$$\text{D'où : } V = N \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \right)$$

$$V = 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{4}{3} \times \pi \times (1,6 \cdot 10^{-10})^3 = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 10,3 \text{ cm}^3.$$



Une mole de gaz occupe un volume de 25 L à 20°C . Le covolume est donc négligeable devant le volume total occupé.

Exercice 10

Lorsque la pression d'un gaz tend vers zéro :

- les interactions entre molécules diminuent ;
- le volume tend vers l'infini.

On déduit :

$$\begin{cases} \pi = \frac{a}{V^2} \rightarrow 0 \\ V \gg b \Rightarrow (V - b). \end{cases}$$

Ainsi la limite de l'équation $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$ est : $p \cdot V = R \cdot T$, équation relative à une mole de gaz parfait, lorsque la pression p tend vers zéro.



Lorsque la pression tend vers 0, les atomes s'éloignent les uns des autres.

Niveau 2

Exercice 11

1) À pression constante, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{dV}{dT}.$$

En assimilant les variations proposées à des variations infinitésimales :

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

 On cherche (méthode 3) quel coefficient met en jeu l'influence de la température sur le volume.

D'autre part, le coefficient de dilatation isobare α s'écrit : $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Il vient : $\alpha \approx \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}$ et on déduit :

$$\Delta V \approx \alpha \cdot V \cdot \Delta T.$$

Application numérique :

$$\Delta V = 4,9 \cdot 10^{-5} \times 20 \cdot 10^{-6} \times 0,5 = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$$

$$\Delta V = 0,49 \text{ mm}^3.$$

L'approximation est justifiée puisque $\Delta V \ll V$.

2) Comme précédemment, on peut écrire, à température constante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{dV}{dp}.$$

En première approximation, $\frac{dV}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta p}$ pour de petites variations.

 On cherche (méthode 3) quel coefficient met en jeu l'influence de la pression sur le volume.


En utilisant le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta p}$, il vient :

$$\Delta V \approx -\chi_T \cdot V \cdot \Delta p.$$

Application numérique :

$$\Delta V = -7,2 \cdot 10^{-12} \cdot 20 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 10^5 = -7,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$\Delta V = -7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3.$$

 On peut remarquer que :

- ΔV est très faible : les solides sont peu compressibles ;
- $\Delta V < 0$: le volume diminue lorsque la pression augmente.

Exercice 12

 À partir de l'équation de Van der Waals, il n'est pas possible d'exprimer V en fonction de T pour calculer le coefficient $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

En revanche, il est simple d'exprimer T en fonction de V , de calculer $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ et d'en déduire $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$

(méthode 2).

• Calcul du coefficient de dilatation isobare

De l'équation de Van der Waals, on tire :

$$T = \frac{1}{R} \cdot \left[p \cdot V - b \cdot p + \frac{a}{V} - \frac{a \cdot b}{V^2} \right].$$

En dérivant par rapport à V à pression constante :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{R} \cdot \left[p - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right].$$

Finalement, l'expression de α s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}.$$

$$\alpha = \frac{R}{V \cdot \left[p - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right]}.$$

• Calcul du coefficient de compressibilité isotherme χ_T

À partir de l'équation $\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$, on tire :

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

La dérivée partielle de p par rapport à V à température constante s'écrit :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{R \cdot T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Or l'expression de $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ fait apparaître $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ qui est tel que :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

On déduit l'expression de χ_T :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V \cdot \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{R \cdot T}{(V - b)^2} \right]}.$$

Exercice 13

1) Il s'agit d'étudier l'influence de la température sur la pression, à volume constant donc de calculer $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT}$ dans ces conditions.

Pour de petites variations, on a : $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$.

La relation proposée dans l'énoncé : $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

et en utilisant les expressions des coefficients α et χ_T :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

Il vient :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha \cdot V}{\chi_T \cdot V} = \frac{\alpha}{\chi_T}$$

On déduit : $\Delta p = 4,6 \cdot 10^6 \cdot \Delta T = 4,6 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 46 \text{ bar}$.

 Cette surpression est énorme (rupture du verre).

2) Puisqu'une variation de $1^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$ provoque une surpression de 46 bars, une surpression de 10 bars correspond à : $\Delta T = \frac{10}{46} = 0,22 \text{ K}$.

Exercice 14

Les différentes quantités de matière sont :

$$\begin{cases} n_{\text{He}} = \frac{5}{4} = 1,25 \text{ mol} \\ n_{\text{Ne}} = \frac{4}{10} = 0,40 \text{ mol} \\ n_{\text{N}_2} = \frac{7}{14} = 0,50 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow n_{\text{total}} = 2,15 \text{ mol}.$$

La pression totale est : $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,15 \times 8,32 \times 298}{10 \cdot 10^{-3}} = 5,33 \text{ bar}$.

 Il faut impérativement que la température soit exprimée en kelvin.

$$\text{On déduit : } \begin{cases} p_{\text{He}} = x_{\text{He}} \cdot p = \frac{1,25}{2,15} \times 5,33 = 3,10 \text{ bar} \\ p_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} \cdot p = \frac{0,40}{2,15} \times 5,33 = 0,99 \text{ bar} \\ p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot p = \frac{0,50}{2,15} \times 5,33 = 1,24 \text{ bar} \end{cases}$$

 Ce type d'exercice doit être réalisé sans hésitation.

Exercice 15

1) L'équation d'état des gaz parfaits entraîne :

$$n_1 = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

2)



On peut se reporter à la méthode 1.

À l'équilibre mécanique, la pression est identique dans l'ensemble du système :

$$p'_1 = p'_2 = p'.$$

Il y avait initialement la même quantité de matière n_1 dans les deux récipients. La conservation de la quantité de matière totale entraîne :

$$\begin{aligned} n'_1 + n'_2 &= 2 \cdot n_1 \Rightarrow \frac{p' \cdot V_1}{R \cdot T_1} + \frac{p' \cdot V_2}{R \cdot T_2} = \frac{2 p_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} \\ &\Rightarrow p' \cdot \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = 2 \cdot \frac{p_1}{T_1} \\ &\Rightarrow p' = 2 \cdot \frac{p_1}{T_1} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{2 \times 0,80}{300} \times \frac{1}{\frac{1}{300} + \frac{1}{360}} \\ & p' = \mathbf{0,87 \text{ bar.}} \end{aligned}$$

$$\text{On déduit : } n'_1 = \frac{p' \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{0,87 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 300} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n'_2 = \frac{p' \cdot V_2}{R \cdot T_2} = \frac{0,87 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 360} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Niveau 3

Exercice 16

1) Lorsque l'on tire le piston, la soupape S_2 s'ouvre et aspire un volume d'air V' à la pression p_0 .
Lorsqu'on repousse le piston, la soupape S_2 se ferme, puis la soupape S_1 s'ouvre, permettant à l'air de pénétrer dans le pneu.

Soit p_1 la pression dans le pneu après un coup de pompe. La conservation de la quantité de matière totale conduit à :

$$\frac{p_1 \cdot V}{R \cdot T_0} = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T_0} + \frac{p_0 \cdot V'}{R \cdot T_0}.$$

$$\text{Finalement : } p_1 = p_0 \left(1 + \frac{V'}{V} \right) = 1,013 \times \left(1 + \frac{1}{40} \right) = \mathbf{1,038 \text{ bar.}}$$

2) Après n aller-retours permettant d'amener la pression à $2p_0$, il est possible d'écrire :

$$\underbrace{\frac{2p_0 \cdot V}{R \cdot T_0}}_{\substack{\text{quantité de matière} \\ \text{à l'intérieur du pneu}}} = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T_0} + \underbrace{n \cdot \frac{p_0 \cdot V'}{R \cdot T_0}}_{\substack{\text{quantité de matière} \\ \text{apportée par } n \\ \text{coups de pompe}}}$$

Ainsi : $2V = V + nV' \Rightarrow n = \frac{V}{V'} = \frac{40}{1} = 40$ coups de pompe.

Exercice 17

1) En développant :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = p \cdot V + \frac{a}{V} - b \cdot p - \frac{ab}{V^2} = R \cdot T.$$

En posant $y = p \cdot V$, il vient :

$$\frac{1}{V} = \frac{p}{y} ; \frac{1}{V^2} = \frac{p^2}{y^2},$$

d'où :

$$y + a \cdot \frac{p}{y} - b \cdot p - a \cdot b \cdot \frac{p^2}{y^2} - R \cdot T = 0.$$

2) a) En posant $T = \text{constante}$, différencions l'expression précédente :

$$dy + \frac{a}{y} \cdot dp - \frac{a \cdot p}{y^2} \cdot dy - b \cdot dp - \frac{2a \cdot b \cdot p}{y^2} \cdot dp + \frac{2a \cdot b \cdot p^2}{y^3} \cdot dp = 0.$$



L'équation obtenue à la question 1 est de la forme $f(p, y) = 0$.

Il vient $df = 0$ avec $df = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_p \cdot dy + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_y \cdot dp = 0$ pour une fonction de deux variables.

Tout revient à calculer $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_p$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_y$ et à remplacer dans l'expression de $df = 0$.

En ordonnant par rapport à dy et dp :

$$dy \cdot \left(1 - \frac{a \cdot p}{y^2} + \frac{2a \cdot b \cdot p^2}{y^3}\right) + dp \cdot \left(\frac{a}{y} - b - \frac{2a \cdot b \cdot p}{y^2}\right) = 0.$$

À température constante :

$$\frac{dy}{dp} = \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T = \frac{-\frac{a}{y} + b + \frac{2a \cdot b \cdot p}{y^2}}{1 - \frac{a \cdot p}{y^2} + \frac{2a \cdot b \cdot p^2}{y^3}}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ pour } -\frac{a}{y} + b + \frac{2a \cdot b \cdot p}{y^2} = 0$$

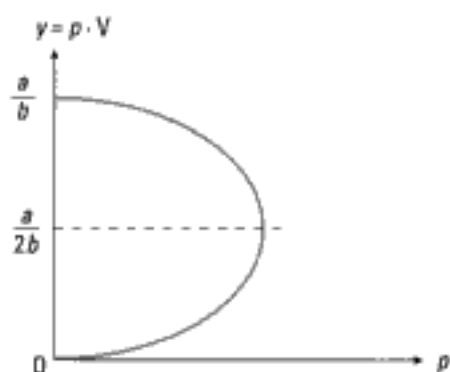
c'est-à-dire pour :

$$a \cdot y + b \cdot y^2 + 2a \cdot b \cdot p = 0.$$

On déduit :

$$p = -\frac{y^2}{2a} + \frac{y}{2b}.$$

b) La relation entre p et y obtenue est celle d'une parabole, d'axe horizontal.



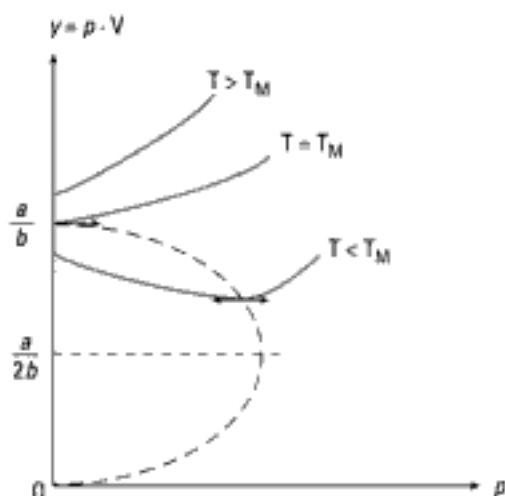
3) La parabole obtenue coupe l'axe des ordonnées pour $p = 0$, donc pour $y = \frac{a}{b}$.

D'autre part, lorsque $p \rightarrow 0$, l'équation $y + a \cdot \frac{p}{y} - (b \cdot p) - a \cdot b \cdot \frac{p^2}{y^2} = R \cdot T$ tend vers $y = R \cdot T_M$.

On déduit la température de Mariotte :

$$T_M = \frac{a}{R \cdot b}$$

Les isothermes de température $T > T_M$ ne présentent pas de minimum en coordonnées d'Amagat.



Introduction

La pression est une grandeur couramment utilisée dans la vie quotidienne : pression d'un pneu d'automobile, pression atmosphérique, pression à laquelle est soumise un plongeur, etc. Les ingénieurs se trouvent donc confrontés à une grande variété de problèmes liés à cette grandeur.

Dans le chapitre 1, une définition macroscopique de la pression à partir de la force exercée sur un élément de surface est proposée. Nous avons pu en déduire l'expression de la pression cinétique au sein d'un gaz parfait monoatomique. La définition proposée va nous permettre dans un premier temps d'étudier les variations de la pression au sein d'un fluide et de préciser les méthodes de mesure. Enfin, nous verrons comment exprimer la résultante des forces de pression exercées par un fluide en utilisant le théorème d'Archimède.

Plan du chapitre 2**A. Pression au sein d'un fluide**

- | | |
|--|----|
| 1. Masse volumique | 44 |
| 2. Pression en un point d'un fluide en équilibre | 44 |

B. Variation de la pression dans le champ de pesanteur

- | | |
|---|----|
| 1. Expression différentielle – Équation locale | 45 |
| 2. Cas des fluides incompressibles | 46 |
| 3. Cas des gaz parfaits : équilibre de l'atmosphère isotherme | 48 |

C. Théorème d'Archimède 51**Méthodes**

- | | |
|-----------------------------------|----|
| L'essentiel ; mise en œuvre | 53 |
|-----------------------------------|----|

Énoncés des exercices 57**Indications** 59**Solutions des exercices** 61

A. Pression au sein d'un fluide

A.1. Masse volumique

Définition 1

En un point M entouré d'un volume $d\tau$ contenant une masse élémentaire dm d'un fluide, on peut définir la **masse volumique du fluide** :

$$\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$$

$\rho(M)$ s'exprime en kilogramme par mètre cube $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ dans le Système international.

1. On utilise fréquemment le gramme par centimètre cube $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ ou le kilogramme par litre $(\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$.

La relation entre ces unités est :

$$\begin{aligned} 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} &= 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \end{aligned}$$

A priori, la masse volumique dépend du point M considéré dans un fluide. Dans un liquide, fluide incompressible, elle a la même valeur en tout point, pour une température donnée et elle varie avec la température suivant la dilatation du liquide. Dans un gaz, elle dépend de la pression et de la température et il est nécessaire de connaître l'équation d'état du gaz.

A.2. Pression en un point d'un fluide en équilibre

• Il a été établi au chapitre 1 que la force élémentaire $d\vec{F}$ exercée par un fluide en équilibre sur un élément dS de la surface d'un solide immergé est de la forme :

$$d\vec{F} = p \cdot dS \cdot \vec{u}_z = p \cdot d\vec{S}$$

$d\vec{S} = dS \cdot \vec{u}_z$, le vecteur unitaire \vec{u}_z étant orthogonal à dS et orienté vers le solide
 p la pression exercée par le fluide en M

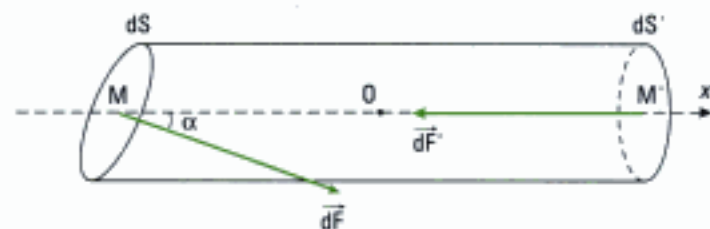
Cette définition ne fait pas intervenir la nature (solide ou non) de l'objet immergé et peut s'appliquer à toute surface au contact d'un fluide. Notamment, elle peut s'appliquer à une surface fermée, éventuellement fictive, enfermant une portion du fluide considéré.

• Dans un fluide en équilibre (on dit également fluide « au repos »), envisageons un **volume élémentaire « cylindrique »**² de fluide, cylindre dont l'axe est horizontal et dont une seule base est orthogonale à son axe (fig. 1).

2. On parle de « cylindre » à partir du moment où le volume est délimité par un ensemble de génératrices parallèles entre elles. Les sections ne sont pas nécessairement des sections droites et peuvent avoir une forme quelconque.

Figure 1

Forces subies par un volume élémentaire cylindrique de fluide.



Appliquons la relation fondamentale de la dynamique à l'élément de fluide cylindrique considéré. On se place pour cela dans un référentiel galiléen.

Bilan des forces extérieures subies par l'élément de fluide :

- son poids \vec{P} orthogonal à l'axe du cylindre noté Ox ;
- les forces de pression sur les parois latérales du cylindre, orthogonales à l'axe Ox ;

– les forces de pression \vec{dF} et \vec{dF}' qui s'exercent sur les bases dS et dS' du volume cylindrique ; leurs points d'application sont en M et M' , centres respectifs de dS et dS' et situés sur l'axe horizontal Ox .

À l'équilibre, la somme vectorielle des forces subies par l'élément de fluide est nulle. En projection sur l'axe Ox :

$$dF \cdot \cos\alpha - dF' = 0$$

$$\text{avec } dF = p \cdot dS \text{ et } dF' = p' \cdot dS'.$$

p et p' sont les pressions respectives du fluide en M et en M' , *a priori* différentes.

Il vient :

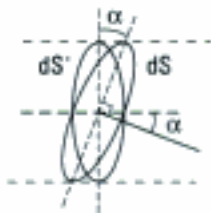
$$p \cdot dS \cdot \cos\alpha - p' \cdot dS' = 0.$$

Comme les surfaces dS et dS' sont liées par l'égalité $dS \cdot \cos\alpha = dS'$, on déduit :

$$p = p'.$$

La pression a donc même valeur aux points M et M' de l'axe horizontal Ox .

3. dS' est la projection de dS dans un plan perpendiculaire à l'axe du cylindre ; l'angle de projection est l'angle α entre les deux normales.



Propriété 1

La pression p exercée par un fluide en équilibre sur une surface est **indépendante de l'orientation** de la surface considérée.

Propriété 2

La pression est la même **en tout point d'un même plan horizontal** d'un fluide en équilibre.

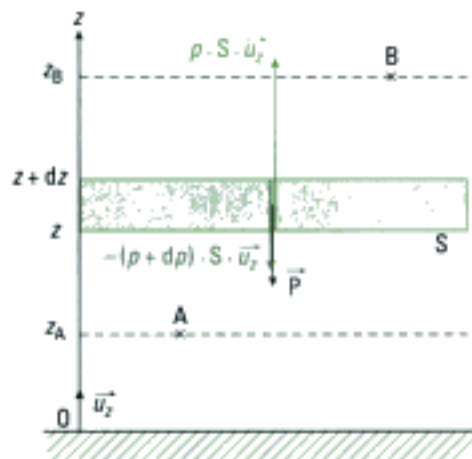
B. Variation de la pression dans le champ de pesanteur

B.1. Expression différentielle – Équation locale

Dans un fluide en équilibre, considérons une tranche élémentaire horizontale de fluide, de masse dm , de surface S et d'épaisseur dz entre les cotes z et $z + dz$ (fig. 2). Soit p la pression du fluide à l'altitude z et $p + dp$ la pression à l'altitude $z + dz$.

Figure 2

Équilibre d'un volume élémentaire de fluide dans le champ de pesanteur.



Bilan des forces extérieures subies par l'élément de fluide :

– son poids $\vec{P} = -dm \cdot g \cdot \vec{u}_z$ où g est l'intensité de la pesanteur ;

– les forces de pression sur les parois notamment la force $-(p + dp) \cdot S \cdot \vec{u}_z$ à l'altitude $z + dz$ et la force $+p \cdot S \cdot \vec{u}_z$ à l'altitude z .

À l'équilibre, la somme vectorielle des forces est nulle, et en projection sur l'axe Oz , il vient :

$$\begin{aligned} -(p + dp) \cdot S + p \cdot S - g \cdot dm &= 0 \\ \Rightarrow dp \cdot S &= -g \cdot dm. \end{aligned}$$

En outre, la masse volumique ρ de l'élément de volume de fluide considéré

est telle que $\rho = \frac{dm}{S \cdot dz}$,

d'où en simplifiant :

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz.$$

Propriété 3

La variation de pression dp dans le champ de pesanteur est liée à l'épaisseur de la tranche élémentaire dz de fluide par l'équation locale de la statique des fluides :

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz \quad \left| \begin{array}{l} \rho \text{ la masse volumique de l'élément de fluide} \\ g \text{ l'intensité de la pesanteur} \end{array} \right.$$

4. Bien noter le signe « - » lorsque l'axe Oz est orienté vers le haut. Lorsqu'on considère un axe vertical Oz orienté de haut en bas, l'équation locale de la statique des fluides devient :

$$dp = +\rho \cdot g \cdot dz.$$

Le paramètre z exprime alors la profondeur et non plus l'altitude.

5. En toute rigueur, les liquides sont très faiblement compressibles et leur masse volumique est sensiblement constante.

B.2. Cas des fluides incompressibles

B.2.1 - Relation fondamentale de la statique des fluides

Dans le cas d'un fluide incompressible⁵, la masse volumique ρ est indépendante de la pression et de l'altitude donc il est possible d'intégrer simplement l'égalité précédente.

Propriété 4

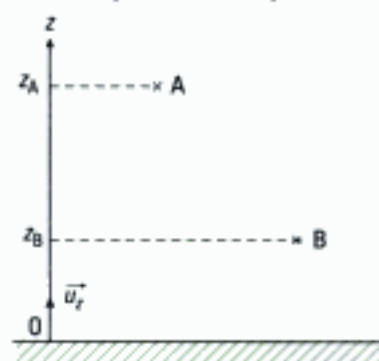
Entre deux points A et B, de cotes z_A et z_B , d'un fluide incompressible (fig. 3), on obtient la relation fondamentale de la statique des fluides :

$$\begin{aligned} p_A - p_B &= -\rho \cdot g \cdot (z_A - z_B) \\ &= \rho \cdot g \cdot (z_B - z_A) \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} p_A \text{ et } p_B \text{ les pressions respectives en A et B} \\ \rho \text{ la masse volumique du fluide} \\ g \text{ l'intensité de la pesanteur} \end{array} \right.$$

Dans le champ de pesanteur, la différence de pression entre deux points d'un même fluide incompressible est **proportionnelle** à la dénivellation entre ces points.

Figure 3

Les points A et B ont pour cotes respectives z_A et z_B .



Application 1 Pression et plongée sous-marine

La pression atmosphérique à la surface de l'océan est : $p_0 = 1,013 \text{ bar}$.

Déterminer à quelle profondeur un plongeur sous-marin est soumis à une pression $2p_0$.

Donnée : masse volumique de l'eau, supposée constante $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Solution

En prenant la surface de l'eau comme référence des cotes, il est assez logique de considérer un axe vertical Oz d'origine O à la surface de l'eau et orienté de haut en bas. L'équation locale de la statique des fluides devient :

$$dp = +\rho \cdot g \cdot dz.$$

L'eau étant un liquide, quasiment incompressible, en négligeant la variation de l'accélération de la pesanteur g , il vient par intégration entre 0 et z :

$$p(z) - p(0) = p(z) - p_0 = +\rho \cdot g \cdot (z - 0).$$

La profondeur à laquelle la pression est le double de la pression en surface p_0 est telle que ⁶ :

$$z = \frac{2p_0 - p_0}{\rho \cdot g} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1000 \times 9,81} = 10,33 \text{ m}.$$

6. Pour éviter tout problème d'unités, exprimer tous les termes dans le Système international, le résultat s'exprimera dans le même système.

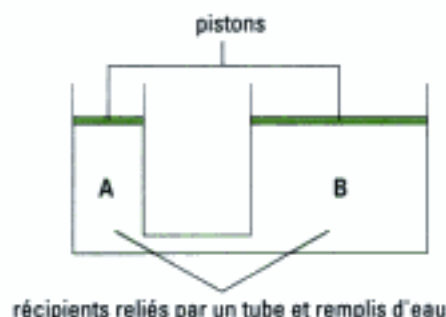
B.2.2 - Conséquences

- Dans le cas où $z_A = z_B$, la relation fondamentale de la statique des fluides conduit à $p_A = p_B$. On retrouve le fait que la pression est identique en tout point d'un plan horizontal d'un fluide incompressible en équilibre.
- La relation fondamentale de la statique des fluides permet d'obtenir immédiatement le **théorème de Pascal** : un fluide incompressible transmet intégralement les variations de pression. Ainsi si on applique une surpression Δp en A de cote z_A , la même surpression s'applique en B à la cote z_B .

Application 2 Presse hydraulique

Deux récipients A et B, de sections respectives S_A et S_B telles que $S_B = 10 S_A$ sont reliés à leur base par un tube et remplis d'eau.

Dans chacun des deux récipients, à la surface du liquide, on place un piston, l'un de surface S_A et l'autre de surface S_B , couissant sans frottements.



On exerce une force verticale \vec{f}_A sur le piston du compartiment A. Déterminer la valeur de la force \vec{f}_B subie par le piston du compartiment B. Conclure.

Solution

Avant tout déplacement, les surfaces de liquide en contact avec les pistons sont dans un même plan horizontal et à la même pression p . Cette pression s'exprime sous la forme :

$$p = \frac{f_A}{S_A} = \frac{f_B}{S_B}.$$

On déduit :

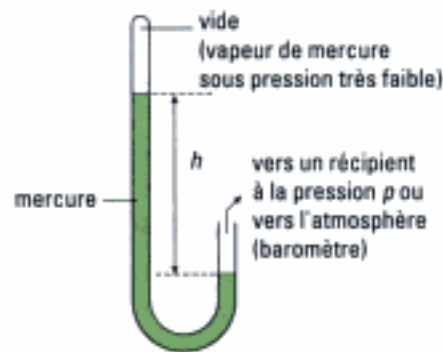
$$f_B = \frac{f_A}{S_A} \cdot S_B = 10 S_A.$$

Une presse hydraulique permet ainsi de démultiplier les forces : plus le rapport des surfaces est grand, plus la force à exercer f_A est faible, pour un même résultat.

B.2.3 - Application aux mesures de pression

Une mesure de pression est souvent une mesure de dénivellation entre surfaces libres d'un liquide dans un manomètre (fig. 4). Le mercure est utilisé pour sa masse volumique élevée.

Figure 4
Manomètre à mercure.



La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit pour le mercure contenu dans le tube :

$$p - 0 = \rho_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h.$$

À 0°C, on donne : $\rho_{\text{Hg}} = 13595 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $g = 9,8066 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

La pression correspondant à une dénivellation de 1 mm de mercure est donc :

$$p = 13595 \times 9,8066 \cdot 10^{-3} = 133,32 \text{ Pa}.$$

Cependant la correspondance la plus pratique entre les millimètres de mercure et les autres unités est :

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}.$$

B.3. Cas des gaz parfaits : équilibre de l'atmosphère isotherme

B.3.1 - Variation de pression en fonction de l'altitude

Considérons, comme au paragraphe B.1, une tranche élémentaire horizontale de fluide, ici l'air, de masse dm , de surface S et d'épaisseur dz entre les cotes z et $z + dz$ (fig. 2). On avait obtenu la relation $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$. Dans le cas d'un gaz, la masse volumique ρ varie avec la pression p et on ne peut intégrer simplement cette relation.

En assimilant l'atmosphère à un gaz parfait de masse molaire M , et en notant respectivement n , p , V et T la quantité de matière, la pression, le volume et la température de la tranche d'air envisagée, on peut écrire :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T.$$

On tire :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

puis

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz = -\frac{p \cdot M}{R \cdot T} \cdot g \cdot dz.$$

7. Cette équation ne s'intègre directement que si les paramètres g et T sont constants.

8. Le baromètre à mercure est également appelé baromètre de **Torricelli** en hommage à Evangelista Torricelli (1608-1647), physicien et mathématicien italien, célèbre pour ses découvertes sur les effets de la pression atmosphérique). Dans la vie courante, on utilise des baromètres à déformation de membrane, plus compacts.

En séparant les variables p et z , l'équation différentielle précédente devient :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz.$$

En supposant l'atmosphère **isotherme** (T constante) et en désignant par p_0 la pression à l'altitude $z = 0$, l'intégration conduit à :

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p(z)}{p_0} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot (z - 0) = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z.$$

On déduit :

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right).$$

B.3.2 - Mesure de pression atmosphérique

La pression atmosphérique est mesurée avec un manomètre particulier : le baromètre⁸.

Application 3 Intérêt d'une correction barométrique

Dans le modèle d'atmosphère isotherme appliqué à l'air, calculer la pression $p(z)$ à une altitude $z = 100$ m au-dessus du niveau de la mer, à 0°C . Exprimer la différence de pression $\Delta p = p_0 - p(z)$ en millimètres de mercure. Conclure.

Donnée : $p_0 = 101\,325$ Pa = 760 mm Hg à l'altitude $z = 0$.

Solution

À l'altitude $z = 100$ m, la relation précédente (à redémontrer le cas échéant) conduit à :

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right).$$

La différence de pression est :

$$\Delta p = p_0 - p(z) = p_0 - p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT} \cdot z\right)$$

$$\Delta p = 101\,325 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,32 \times 273} \times 100\right)\right]$$

$$\Delta p = 1\,260$$
 Pa = 9,45 mm Hg.

Cette différence, de près de un centimètre, est visualisable facilement sur un baromètre de Torricelli (à colonne de mercure), même pour cette dénivellation relativement faible. Les pressions étant par référence toutes ramenées au niveau de la mer, **il est nécessaire d'étalonner un baromètre en fonction du lieu d'utilisation.**

• Dans le modèle d'atmosphère isotherme, la pression décroît exponentiellement en fonction de l'altitude avec une loi de la forme :

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{H}\right).$$

La distance caractéristique ou **hauteur d'échelle** $H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$ est telle que, à l'altitude H , la pression p_0 est divisée par un facteur $e = 2,718$.

Dans l'air ($M = 29$ g · mol⁻¹) à 0°C (273 K), on obtient :

$$H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$$

$$H = \frac{8,32 \times 273}{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81} = 7,98 \cdot 10^3$$
 m = 8 km.

9. Sauf précision contraire, on admettra presque toujours que la pression atmosphérique est constante.

• Lorsque le système considéré est de petites dimensions (lors d'expériences en laboratoire, par exemple), la pression atmosphérique varie très peu et il est justifié de la considérer comme constante⁹.

Par exemple, si la pression est $p_0 = 101\,325$ Pa à l'altitude $z = 0$, alors à l'altitude $z = 1$ m, d'après la relation $p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right)$, on peut écrire :

$$p = 101\,325 \cdot \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,32 \times 273} \times 1\right)$$

$$p = 101\,312 \text{ Pa.}$$

La différence de pression est de 13 Pa. La correction porte seulement sur les cinquième et sixième chiffres de l'expression de p , ce qui n'est pas cohérent si l'on observe que les autres données comportent deux ou trois chiffres significatifs.

B.3.3 - Loi de Boltzmann

On a vu qu'à l'altitude z , la pression s'exprime sous la forme :

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right).$$

Si chaque molécule de gaz a une masse m , il vient : $M = \mathcal{N} \cdot m$, \mathcal{N} étant le nombre d'Avogadro.

En introduisant la constante de Boltzmann k et en utilisant $R = k \cdot \mathcal{N}$, on déduit :

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot g \cdot z}{k \cdot T}\right).$$

Cette expression fait apparaître l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de gaz $E_p = m \cdot g \cdot z$ et la relation peut alors s'écrire :

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right).$$

• À température fixée, la pression est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume à l'altitude z , noté $N_V(z)$.

On déduit :

$$N_V(z) = N_{V(z=0)} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot g \cdot z}{k \cdot T}\right)$$

$$N_V(z) = N_{V(z=0)} \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right).$$

Le facteur exponentiel $\exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right)$ est appelé **facteur de Boltzmann**.

Dans l'hypothèse d'une atmosphère isotherme, le nombre de particules par unité de volume est proportionnel au facteur de Boltzmann. Ce résultat est un cas particulier de la loi de distribution générale de Boltzmann.

Propriété 5

Loi de Boltzmann

La probabilité pour qu'un système, en équilibre à la température T , soit dans un état d'énergie E est donnée par :

$$A \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right).$$

C. Théorème d'Archimède

Considérons un corps solide partiellement immergé dans un fluide en équilibre (fig. 5a), de l'eau par exemple.

Les forces subies sont:

- son poids \vec{P} ,
- les forces de pression exercées par l'eau et l'air sur sa surface, notées :

$$\iint \vec{F}_{\text{pression}}$$

Ce solide n'est pas nécessairement à l'équilibre.

Remplaçons le solide par une surface fermée, de même forme, enfermant le même volume et contenant les quantités de fluides (eau et air) préalablement déplacées par le solide lorsqu'il était immergé (fig. 5b).

Figure 5a

Un solide immergé est soumis à son poids et à la résultante des forces de pression.

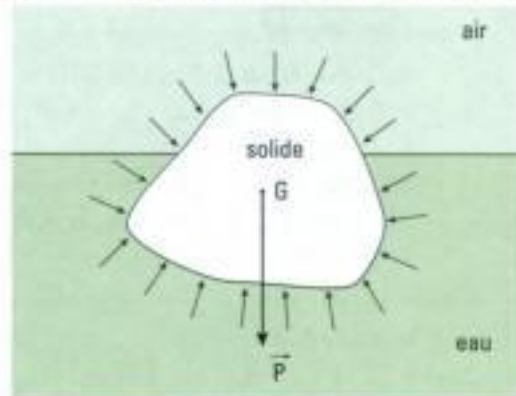
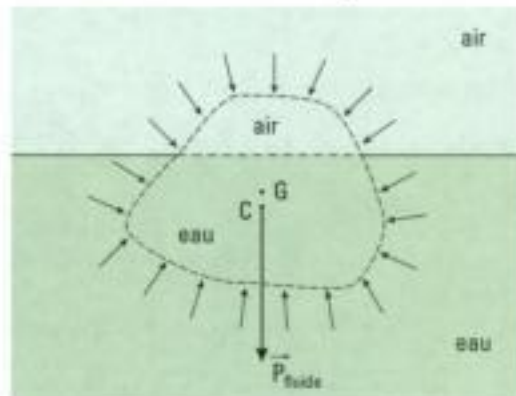


Figure 5b

Une surface de même forme que le solide ci-dessus est soumise aux mêmes forces de pression.



Les forces subies par cet élément de fluide sont :

- son poids \vec{P}_{fluides} , appliqué au centre d'inertie C des fluides déplacés,
- les forces de pression exercées par l'eau et l'air extérieurs, $\iint \vec{F}_{\text{pression}}$ identiques aux forces de pression subies par le solide.

Comme ce système est à l'équilibre, on sait que :

- La somme des forces extérieures est nulle :

$$\vec{P}_{\text{fluide}} + \iint \vec{F}_{\text{pression}} = \vec{0}.$$

On déduit la résultante des forces de pression exercées par les fluides dans lesquels le solide est immergé. Elle est appelée poussée d'Archimède et notée $\vec{\Pi}_a$:

$$\vec{\Pi}_a = \iint \vec{F}_{\text{pression}} = -\vec{P}_{\text{fluide}}$$

- Le moment résultant en un point O quelconque fixe est nul :

$$\vec{\mathcal{M}}_O(\vec{P}_{\text{fluide}}) + \vec{\mathcal{M}}_O\left(\iint \vec{F}_{\text{pression}}\right) = \vec{0}.$$

En utilisant le fait que le poids s'applique en C, il vient :

$$\vec{\mathcal{M}}_O\left(\iint \vec{F}_{\text{pression}}\right) = \vec{\mathcal{M}}_O(\vec{\Pi}_a) = -\vec{\mathcal{M}}_O(\vec{P}_{\text{fluide}}) = -\vec{OC} \wedge \vec{P}_{\text{fluide}}.$$

On déduit le **théorème d'Archimède**.

Propriété 6

Théorème d'Archimède

Tout corps solide immergé dans un fluide (ou plusieurs fluides) en équilibre subit une force égale et opposée au poids des fluides déplacés.

Cette force appelée **poussée d'Archimède** est appliquée au centre d'inertie C des fluides déplacés.

Application 4 Boule immergée

Une boule, de rayon $R = 3 \text{ cm}$ est totalement immergée dans l'eau, de masse volumique $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Cette boule est réalisée en aluminium, de masse volumique $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Déterminer la résultante des forces exercées sur cette sphère.

Solution

La boule est soumise à :

- son poids $\vec{P} = m \cdot \vec{g} = \rho_{\text{Al}} \cdot V \cdot \vec{g}$,

- la poussée d'Archimède $\vec{\Pi}_a = -\rho_{\text{eau}} \cdot V \cdot \vec{g}$.

Le volume de la boule est calculé par $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$.

On déduit la force résultante \vec{F} :

$$\vec{F} = \vec{P} + \vec{\Pi} = (\rho_{\text{Al}} - \rho_{\text{eau}}) \cdot V \cdot \vec{g}.$$

Application numérique :

$$F = (2,7 - 1,0) \times 10^3 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (3 \cdot 10^{-2})^3 \times 9,81 = 1,9 \text{ N}.$$

L'essentiel

- Dans un fluide quelconque, la masse volumique dépend du point M. Dans un liquide, fluide incompressible, elle a la même valeur en tout point mais varie avec la température. Elle dépend de la pression et de la température dans les gaz.

✓ Pression en un point d'un fluide en équilibre

- La pression p exercée par un fluide sur une surface est indépendante de l'orientation de la surface considérée.
- La pression est la même en tout point d'un même plan horizontal d'un fluide en équilibre.

✓ Variation de la pression dans le champ de pesanteur

On considère un fluide de masse volumique ρ en équilibre dans un champ de pesanteur d'intensité g .

- Dans le champ de pesanteur, lorsque l'axe Oz est orienté vers le haut, la pression varie avec l'altitude z suivant l'**équation locale de la statique des fluides** :

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz.$$

- **Dans le cas d'un fluide incompressible**, entre deux points A et B de cotes z_A et z_B , on obtient la **relation fondamentale de la statique des fluides** :

$$p_A - p_B = -\rho \cdot g \cdot (z_A - z_B) = \rho \cdot g \cdot (z_B - z_A).$$

La différence de pression entre deux points d'un même fluide incompressible est proportionnelle à la dénivellation.

- **Théorème de Pascal** : un fluide incompressible transmet intégralement les variations de pression.
- Une mesure de pression est souvent une mesure de dénivellation entre surfaces libres d'un liquide dans un manomètre. La pression correspondant à une dénivellation de 1 mm de mercure est : $p = 133,32 \text{ Pa}$. On utilise aussi : $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$.

✓ Variation de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude

- La masse volumique ρ d'un gaz varie avec la pression p . En assimilant l'atmosphère à un gaz parfait de masse molaire M , l'équation locale de la statique devient :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz.$$

- Si la température T est constante (atmosphère isotherme), l'intégration de cette relation conduit à :

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right).$$

- Lorsque le système considéré est de petites dimensions, la variation de pression atmosphérique est très faible et il est justifié de considérer cette pression comme constante.

- La pression à l'altitude z s'exprime également par : $p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right)$.

L'exponentielle $\exp\left(-\frac{E_p}{k \cdot T}\right)$ est le facteur de Boltzmann et k la constante de Boltzmann.

- La pression atmosphérique est mesurée avec un manomètre particulier, le baromètre. Il est nécessaire d'étalonner un baromètre en fonction du lieu d'utilisation.

✓ Théorème d'Archimède

- Tout corps solide immergé dans un fluide (ou plusieurs fluides) en équilibre subit une force égale et opposée au poids des fluides déplacés.
- Cette force, appelée poussée d'Archimède s'applique au centre de masse des fluides déplacés.

Mise en œuvre

Méthode n°1

Comment utiliser l'équation locale de la statique pour calculer une différence de pression ?

Dans un fluide en équilibre, on considère deux points de cotes différentes dans le champ de pesanteur. On cherche la différence de pression entre ces deux points.

→ Savoir faire

- 1 Choisir un axe Oz vertical. L'équation locale de la statique des fluides ne s'écrit sous la forme $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ que si l'axe est orienté vers le haut. Dans le cas contraire, il faut considérer $dp = +\rho \cdot g \cdot dz$.
- 2 Pour chacun des termes de la relation précédente, déterminer s'il est constant ou non, suivant la nature du fluide considéré. Ainsi, la masse volumique d'un gaz dépend de la pression et de la température. L'intensité de la pesanteur g varie avec l'altitude z mais peut souvent être considérée comme constante.
- 3 Séparer les variables (*a priori* p et z).
- 4 Intégrer chaque membre de l'équation obtenue en vérifiant la correspondance des bornes.
- 5 Dédire le résultat demandé.

→ Application

Déterminer la différence de pression entre un point O situé au niveau de la mer et un point M séparé du précédent par une dénivellation de 30 m dans les deux cas suivants :

- a) M est dans la mer, assimilée à un fluide incompressible de masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- b) M est dans l'air, considéré comme un gaz parfait (de masse molaire $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et on néglige la variation de température pour une telle dénivellation.

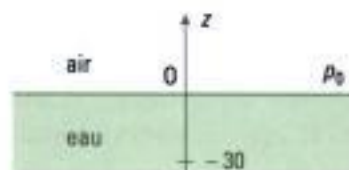
Données :

- au niveau de la mer : $p_0 = 101325 \text{ Pa}$; $T = 293 \text{ K}$;
- l'intensité de la pesanteur est considérée comme une constante de valeur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Solution

- a) 1 Considérons l'axe Oz orienté vers le haut. L'équation locale de la statique des fluides s'écrit :
$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz$$
et les ordonnées des deux points considérés, O et M, sont respectivement $z = 0$ et $z = -30 \text{ m}$.

- 2 Dans l'eau, un fluide incompressible, la masse volumique ρ est constante, et g , l'intensité de la pesanteur, varie peu sur une dénivellation aussi faible.



⑥ Les variables, p et z , sont déjà séparées : $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$.

⑦ On intègre la relation précédente :

$$\int_{p_0}^{p(z)} dp = -\rho \cdot g \cdot \int_0^z dz \Rightarrow p(z) - p_0 = -\rho \cdot g \cdot (z - 0) \\ = -\rho \cdot g \cdot z.$$

⑧ Application numérique :

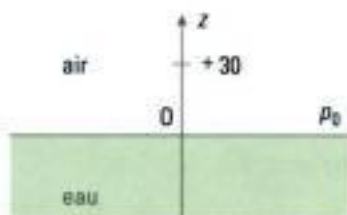
$$\Delta p = p(z) - p_0 = -1000 \times 9,81 \times (-30) = +2,94 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{2,94 \text{ bar}}.$$

b) ① l'axe Oz étant toujours orienté vers le haut, on a : $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ et les ordonnées des deux points considérés, O et M, sont respectivement $z = 0$ et $z = +30 \text{ m}$.

② Dans l'air, un fluide compressible considéré comme un gaz parfait, la masse volumique ρ varie en fonction de la pression et de la température suivant :

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}.$$

(M étant la masse molaire de l'air). La température T et la pesanteur g sont supposées constantes.



③ En séparant les variables p et z , il vient :

$$dp = -\frac{p \cdot M}{R \cdot T} \cdot g \cdot dz \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz.$$

④ L'intégration de cette relation conduit à :

$$\int_{p_0}^{p(z)} \frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot \int_0^z dz \Rightarrow \ln \frac{p(z)}{p_0} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot (z - 0).$$

⑤ Finalement : $p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}\right)$

$$\text{et } \Delta p = p(z) - p_0 = p_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}\right) - 1\right]$$

$$\text{Application numérique : } \Delta p = 101\,325 \times \left[\exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81 \times 30}{8,32 \times 293}\right) - 1\right]$$

$$\Delta p = -354 \text{ Pa}.$$

Cette différence est évidemment négative puisque la pression diminue lorsque l'altitude augmente.

Méthode n°2

Comment prendre en compte la poussée d'Archimède ?

Soit un solide immergé dans un fluide de telle façon que la poussée d'Archimède, résultante des forces de pression, ne soit pas négligée. On se propose d'étudier l'équilibre du solide dans ce cas.

→ Savoir faire

- ① Définir le système étudié et faire un bilan des forces subies par le système.
- ② Choisir un axe Oz vertical et projeter les différentes forces sur cet axe.
- ③ Exprimer les différentes forces, en particulier la poussée d'Archimède, en fonction des données fournies.
- ④ Dédire le résultat demandé en fonction des données fournies.

→ Application

Un iceberg de volume V flotte à la surface de l'eau. Déterminer son volume v émergé en fonction de V , de la masse volumique de la glace μ_g et de la masse volumique de l'eau liquide μ_e .

Solution

- ① Le système considéré est l'iceberg.

Il est soumis à :

- son poids \vec{P} , appliqué en son centre d'inertie ;
- la poussée d'Archimède de l'eau $\vec{\Pi}_a$ appliquée au centre d'inertie du volume immergé.

On néglige la poussée d'Archimède due à l'air sur la partie émergée.



- ② On projette la relation de la dynamique à l'équilibre du système $\vec{P} + \vec{\Pi}_a = \vec{0}$ sur l'axe Oz orienté par le vecteur unitaire \vec{u}_z .

$$\Pi_a - P = 0 \Rightarrow \Pi_a = P.$$

- ③ D'autre part :

$$P = m \cdot g = \mu_g \cdot V \cdot g$$

$$\Pi_a = m_c \cdot g \text{ en appelant } m_c \text{ la masse d'eau déplacée.}$$

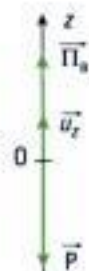
$$\Rightarrow \Pi_a = \mu_c \cdot (V - v) \cdot g.$$

- ④ On déduit, à l'équilibre :

$$\mu_g \cdot V \cdot g = \mu_c \cdot (V - v) \cdot g$$

$$\Rightarrow \mu_c \cdot v = (\mu_c - \mu_g) V$$

$$\Rightarrow v = 1 - \frac{\mu_g}{\mu_c} \cdot V.$$



Exercices

Données numériques utiles pour les applications numériques :

- constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Q.C.M.

Ex. 1

On considère la relation

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dz$$

représentant l'influence de l'altitude sur la pression au sein d'un fluide, dans le champ de pesanteur d'intensité g .

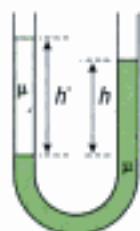
- 1) Cette relation est valable quel que soit le fluide considéré.
- 2) L'axe Oz envisagé est nécessairement orienté vers le haut.
- 3) Entre deux points A et B du fluide, on peut déduire la relation $p_A - p_B = \rho \cdot g \cdot (z_B - z_A)$ quel que soit le fluide considéré.
- 4) Pour un gaz parfait de masse molaire M , cette relation conduit nécessairement à :

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot z\right).$$

Niveau 1

Ex. 2 Hydrostatique dans un tube en U

Soit un tube en U dans lequel se trouvent deux liquides de masses volumiques respectives μ et μ' . On note respectivement h et h' les dénivellations entre les surfaces libres des liquides et leur interface (voir le schéma ci-dessous).



Exprimer le rapport des dénivellations en fonction des masses volumiques des deux liquides.

Ex. 3 Décollage d'une montgolfière

Une montgolfière de volume $V = 500 \text{ m}^3$ est remplie d'hélium, à la température $T = 298 \text{ K}$. L'enveloppe du ballon et la nacelle ont une masse totale m et un volume négligeable par rapport à V .

La pression atmosphérique et la pression de l'hélium sont supposées toutes deux égales à $p_0 = 1,013 \text{ bar}$.

- 1) Calculer les masses volumiques respectives de l'air et de l'hélium, supposés gaz parfaits.
- 2) Déterminer la valeur maximale de m pour que la montgolfière puisse décoller.

Données :

Masses molaires :

- de l'hélium $M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- de l'air $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 4 Récipients de sections différentes

Deux récipients A et B de sections constantes respectives $S_A = 40 \text{ cm}^2$ et $S_B = 10 \text{ cm}^2$ communiquent à leur base par un tube fin. Ils contiennent initialement un volume d'eau suffisant pour que, au cours des expériences suivantes, il y ait toujours de l'eau dans chacun des deux récipients.

- 1) On verse un volume $V = 0,02 \text{ L}$ d'huile dans le récipient A. Déterminer la dénivellation entre les deux surfaces libres.
- 2) Quelle serait cette dénivellation si on avait versé l'huile dans le récipient B ?

Données :

Masses volumiques :

- de l'eau $\rho_e = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- de l'huile $\rho_h = 0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Ex. 5 Équilibre d'un bouchon de liège

Un bouchon de liège cylindrique de hauteur $H = 5 \text{ cm}$ et de section $s = 2 \text{ cm}^2$ est placé verticalement dans une éprouvette graduée également cylindrique, de diamètre légèrement supérieur. Les frottements sur les parois sont négligés. L'éprouvette contient une quantité d'eau suffisante pour que le bouchon flotte sans toucher le fond.

- 1) Déterminer la hauteur de liège immergée.
- 2) On pose sur le bouchon une pièce de monnaie de masse $m = 6 \text{ g}$. Quelle est la nouvelle hauteur immergée ?
- 3) On remplace le bouchon par un glaçon cylindrique de même forme. Quelle est la hauteur de glace immergée ?

Données :

Masses volumiques :

- $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- $\rho(\text{liège}) = 0,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- $\rho(\text{glace}) = 0,92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Niveau 2

Ex. 6 Cuve à mercure

Un tube de verre de section $s = 3,00 \text{ cm}^2$ est initialement rempli de mercure puis placé à l'envers sur une cuve à mercure. La hauteur du tube au-dessus de la surface libre du mercure est $L = 1,00 \text{ m}$.

La pression atmosphérique est $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ et la masse volumique du mercure est :

$$\rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

1) Calculer la hauteur h de mercure à l'intérieur du tube.

2) On injecte dans le tube n' moles de gaz parfait. La hauteur de mercure dans le tube devient $h' = 0,40 \text{ m}$. Déterminer :

- la pression p' du gaz enfermé, exprimée en pascals et en millimètres de mercure ;
- la quantité de matière gazeuse introduite.

Ex. 7 Équilibre dans un tube en U

Un tube en U de section constante $s = 1 \text{ cm}^2$, ouvert aux deux extrémités, contient de l'eau.

1) On ajoute dans une des branches un volume $V = 6 \text{ cm}^3$ d'huile. Déterminer la dénivellation entre la surface libre de l'eau et la surface de séparation eau-huile.

2) À partir de l'état d'équilibre précédent, on ajoute dans l'autre branche du tube en U un volume $V' = 10 \text{ cm}^3$ d'acétone.

Déterminer la dénivellation entre les deux interfaces eau-huile et eau-acétone ainsi que la dénivellation entre les deux surfaces libres.

Données :

Masses volumiques :

$$\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ;$$

$$\rho(\text{huile}) = 0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ;$$

$$\rho(\text{acétone}) = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Ex. 8 Pression atmosphérique en altitude

Calculer la pression atmosphérique au sommet du Mont Blanc (4807 m) dans les deux cas suivants.

1) On suppose que la température de l'atmosphère est constante et égale à T_0 .

2) On suppose que la température absolue varie avec l'altitude suivant la loi :

$$T = T_0 - A \cdot z$$

avec $A = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$.

Données :

– température à l'altitude $z = 0$: $T_0 = 290 \text{ K}$;

– pression à l'altitude $z = 0$: $p_0 = 1,013 \text{ bar}$;

– masse molaire de l'air : $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 9 Variation de g avec l'altitude

Dans le modèle d'atmosphère isotherme, à la température T , on considère ici que l'accélération de la pesanteur g varie avec l'altitude suivant la relation :

$$g(z) = g_0 \cdot \left(\frac{R_t}{R_t + z} \right)^2, \quad R_t \text{ représentant le rayon de la Terre.}$$

Au niveau du sol ($z = 0$), on note g_0 l'accélération de la pesanteur et p_0 la pression.

Déterminer la loi de variation $p(z)$ dans ces conditions.

Ex.10 Mouvement d'une montgolfière

Une montgolfière se trouve dans l'air à une altitude où la masse volumique de l'air est $\rho = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le volume de la nacelle est négligé devant celui de l'enveloppe et on admet ainsi que l'on peut assimiler la montgolfière à une sphère de rayon $R = 4 \text{ m}$.

La masse totale de la montgolfière est $m = 300 \text{ kg}$.

1) Le mouvement de la montgolfière est-il ascendant ou descendant ?

Quelle est la valeur de son accélération lors de ce mouvement ?

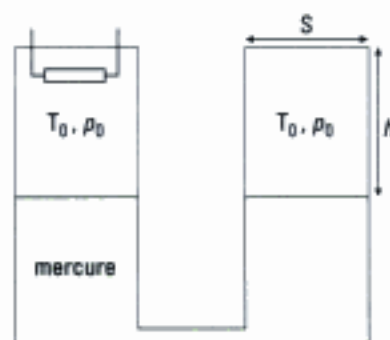
2) À partir de cette même altitude, on veut que la montgolfière monte avec une accélération de valeur $a' = 0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Quelle masse de lest faut-il lâcher ?

Niveau 3

Ex.11 Dilatation d'un gaz parfait

On considère le dispositif suivant, rempli partiellement de mercure et dont chacune des deux branches, hermétiquement scellée, contient une même quantité de gaz parfait à la température T_0 , sous la pression p_0 . La hauteur commune aux deux colonnes de gaz est h et la section des deux récipients est S .



$$T_0 = 293 \text{ K}$$

$$p_0 = 1,013 \text{ bar}$$

$$h = 40 \text{ cm}$$

$$\rho = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

On chauffe, au moyen de la résistance, le gaz contenu dans une des branches, jusqu'à une température T . À l'équilibre, la dénivellation entre les deux surfaces libres du mercure est 10 cm.

Calculer la température T .

Ex.12 Gaz parfait dans un tube scellé

Un tube cylindrique vertical de section $s = 5 \text{ cm}^2$ est séparé en deux parties initialement de même longueur $L = 0,5 \text{ m}$ par un petit piston. Ce dernier, de masse $m = 100 \text{ g}$, coulisse sans frottements dans le tube.

Les deux compartiments contiennent respectivement n_1 et n_2 moles de gaz parfait à la température $T = 293 \text{ K}$.



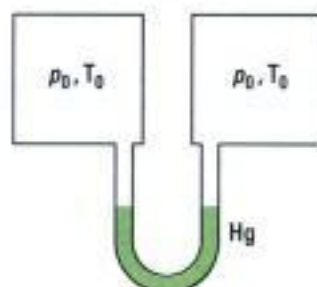
1) La pression p_1 du gaz contenu dans la partie supérieure a pour valeur 0,100 bar. Déterminer la pression p_2 dans la partie inférieure et les quantités de matière n_1 et n_2 .

2) On retourne le tube à température constante de façon à placer le compartiment (1) en bas. Déterminer le déplacement du piston.

Ex.13 Thermomètre différentiel

Deux ballons identiques contiennent chacun un gaz parfait à la pression $p_0 = 0,50 \text{ bar}$ et à la température $T = 293 \text{ K}$.

Ils sont reliés par un tube en U de section $s = 1 \text{ cm}^2$ dans lequel se trouve un index de mercure. Le volume initial de chaque ballon et de la portion de tube au dessus de l'index de mercure est $V = 0,200 \text{ L}$.



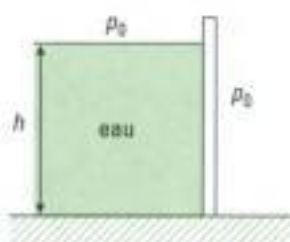
On chauffe l'un des ballons à la température T . L'index de mercure se déplace de 5 cm. Calculer T .

Donnée :

masse volumique du mercure $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Ex.14 Résultante des forces de pression sur la paroi d'un barrage

Le mur d'un barrage, supposé plan, de largeur L , retient un lac artificiel. La hauteur d'eau est h .



1) Déterminer la résultante des forces de pression sur le mur du barrage.

2) Déterminer la position du point d'application de cette résultante.

Indications

Ex.2

Deux points d'un même liquide, situés à la même altitude, sont à la même pression.

Ex.3

2) Comparer le poids total et la poussée d'Archimède.

Ex.5

Faire un bilan de force et projeter sur un axe vertical.

Ex.6

1) La hauteur de mercure dans le tube est telle que :

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h.$$

Ex.8

Considérer l'air comme un gaz parfait pour lequel :

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

Ex.9

L'air étant supposé se comporter comme un gaz parfait, à température constante, il faut tenir compte de la variation de g avec l'altitude avant d'intégrer.

Ex.10

1) Faire un bilan de forces et appliquer la relation fondamentale de la dynamique pour déterminer le sens du vecteur \vec{a} .

Ex.11

Utiliser la loi des gaz parfaits et le principe de l'hydrostatique.

Ex.12

Exprimer l'équilibre du piston et utiliser la loi des gaz parfaits dans chaque compartiment.

Ex.14

- 1) Décomposer la surface de la paroi en surfaces élémentaires $ds = L \cdot dz$ à l'altitude z . On obtient la résultante des forces en intégrant les forces élémentaires sur toutes les surfaces infinitésimales.
- 2) La position du point d'application se détermine en considérant le moment en O de la résultante et la somme des moments en O des forces élémentaires.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

- 1) Vrai. La relation $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ est valable quelle que soit la nature du fluide, lorsque l'axe Oz est orienté vers le haut.
- 2) Vrai. Dans le champ de pesanteur, le signe « - » correspond à une orientation de l'axe Oz vers le haut.
- 3) Faux. L'intégration de $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ en $p_A - p_B = \rho \cdot g \cdot (z_B - z_A)$ n'est correcte que si les termes ρ et g sont constants : fluide incompressible, et variation de g avec l'altitude faible.
- 4) Faux. L'intégration de $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ en $p(z) = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}\right)$ pour un gaz parfait n'est correcte que si g est supposée constante et si la température T est constante.

Niveau 1

Exercice 2

- Les points A et B sont à la même pression ($p_A = p_B$) car ils font partie du même fluide et se trouvent dans un même plan horizontal.



Il est nécessaire que le fluide considéré soit continu de A à B.

- De plus $p_{A'} = p_{B'} = p_0$ (pression atmosphérique).
- Enfin, on écrit la relation fondamentale de la statique entre A et A' et entre B et B' :

$$p_A - p_{A'} = \mu' \cdot g \cdot (z_{A'} - z_A) = \mu' \cdot g \cdot h'$$

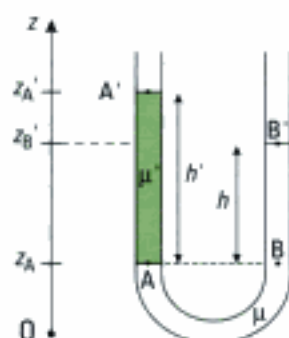
$$p_B - p_{B'} = \mu \cdot g \cdot (z_{B'} - z_B) = \mu \cdot g \cdot h.$$

On déduit : $p_A - p_{A'} = p_B - p_{B'}$.

$$\Rightarrow \mu' \cdot g \cdot h' = \mu \cdot g \cdot h.$$

Finalement :

$$\frac{h'}{h} = \frac{\mu}{\mu'}.$$



Exercice 3

- 1) Pour un gaz parfait d'équation d'état $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$, la masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}.$$

Application numérique :

$$\text{— pour l'hélium, } \rho_{\text{He}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 4 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 298} = 0,16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$$

$$\text{— pour l'air, } \rho_{\text{air}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 298} = 1,18 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$



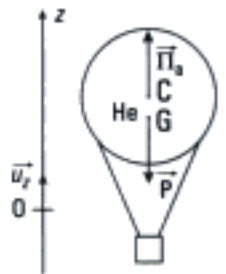
Pour obtenir une masse volumique exprimée dans le Système international, il est indispensable d'exprimer toutes les grandeurs dans ce système.

2) Le ballon est soumis à :

- son poids \vec{P} (nacelle, enveloppe et hélium) ;
- la poussée d'Archimède de l'air $\vec{\Pi}_a$.



Faire un schéma afin de représenter les différentes forces avant de projeter les vecteurs sur l'axe Oz.



$$\begin{cases} P = m \cdot g + \rho_{\text{He}} \cdot V \cdot g & (\text{force verticale, dirigée vers le bas}) \\ \Pi_a = \rho_{\text{air}} \cdot V \cdot g & (\text{force verticale, dirigée vers le haut}) \end{cases}$$

La montgolfière peut décoller si $\Pi_a > P$ donc si :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{air}} \cdot V \cdot g &> m g + \rho_{\text{He}} \cdot V \cdot g \\ \Rightarrow (\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{He}}) \cdot V &> m. \end{aligned}$$

D'où la valeur maximale de m permettant le décollage :

$$m_{\text{max}} = (\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{He}}) \cdot V = (1,18 - 0,16) \times 500 = 510 \text{ kg.}$$

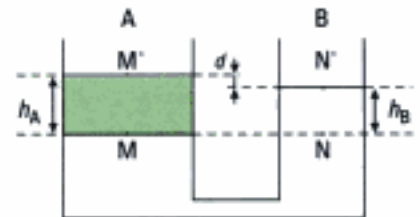
Exercice 4

1) Le volume d'huile versé est : $V = 0,2 \text{ L} = 200 \text{ cm}^3$.

La hauteur d'huile dans le récipient A est :

$$h_A = \frac{V}{S_A} = \frac{200}{40} = 5 \text{ cm.}$$

$$\text{D'autre part : } \begin{cases} p_{M'} = p_{N'} = p_0 \\ p_M = p_N. \end{cases}$$



En appliquant le principe de l'hydrostatique dans chaque compartiment (l'huile est un fluide incompressible) :

$$p_M - p_{M'} = \rho_h \cdot g \cdot h_A = p_N - p_{N'} = \rho_e \cdot g \cdot h_B.$$

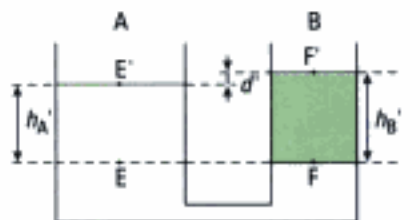
$$\text{D'où : } h_B = \frac{\rho_h}{\rho_e} \cdot h_A = \frac{0,9}{1} \times 5 = 4,5 \text{ cm}$$

$$\text{et on déduit : } d = 0,5 \text{ cm.}$$

2) La hauteur d'huile h'_B dans le récipient B est :

$$h'_B = \frac{V}{S_B} = \frac{200}{10} = 20 \text{ cm.}$$

$$\text{D'autre part : } \begin{cases} p_E = p_F \\ p_{E'} = p_{F'} = p_0. \end{cases}$$



En appliquant le principe de l'hydrostatique dans chaque compartiment :

$$p_E - p_{E'} = \rho_e \cdot g \cdot h'_A = p_F - p_{F'} = \rho_h \cdot g \cdot h'_B.$$

$$\text{D'où : } h'_A = \frac{\rho_h \cdot h'_B}{\rho_e} = \frac{0,9 \times 20}{1} = 18 \text{ cm}$$

$$\text{et on déduit : } d' = 2 \text{ cm.}$$

Exercice 5



Utiliser les étapes définies à la méthode n° 2.

1) Le système considéré est le bouchon, soumis à son poids et à la poussée d'Archimède. On envisage un axe Oz vertical, orienté de bas en haut.

À l'équilibre, la poussée d'Archimède est égale au poids du bouchon :

$$\Pi_a = \rho_e \cdot (h \cdot s) \cdot g = P = \rho_l \cdot (H \cdot s) \cdot g.$$

On déduit :

$$h = \frac{\rho_l}{\rho_e} \cdot H = \frac{0,24 \times 5}{1} = 1,2 \text{ cm.}$$

- 2) Dans ce cas, la poussée d'Archimède, qui correspond à une hauteur immergée h' , est égale, à l'équilibre, au poids du bouchon, plus le poids de la pièce.

$$\Pi_a = \rho_e \cdot (h' \cdot s) \cdot g = P' = \rho_l \cdot (H \cdot s) \cdot g + m \cdot g.$$

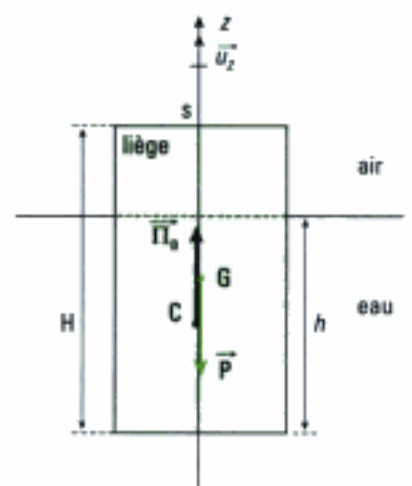
On déduit :

$$h' = \frac{\rho_l \cdot H \cdot s + m}{\rho_e \cdot s} = \frac{0,24 \times 5 \times 2 + 6}{1 \times 2} = 4,2 \text{ cm.}$$

- 3) Dans le cas d'un glaçon cylindrique, le raisonnement est identique à celui de la première question, en remplaçant ρ_l par ρ_g .

Il vient :

$$h'' = \frac{\rho_g}{\rho_e} \cdot H = \frac{0,92 \times 5}{1} = 4,6 \text{ cm.}$$



Niveau 2

Exercice 6

- 1) $p_A = p_{A'} = p_0$ et en appliquant le principe de l'hydrostatique au mercure (fluide incompressible) :

$$p_0 - 0 = \rho \cdot g \cdot h$$

$$\text{d'où : } h = \frac{1,013 \cdot 10^5}{9,81 \times 13,6 \cdot 10^3} = 0,76 \text{ m.}$$

- 2) La pression dans le haut du tube est maintenant p' et $p_0 - p' = \rho \cdot g \cdot h'$, h' étant la nouvelle hauteur de mercure.

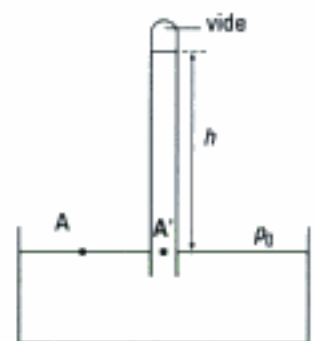
La loi des gaz parfaits s'écrit : $p' \cdot V' = n' \cdot R \cdot T$.

- a) De la première relation, on déduit :

$$\begin{aligned} p' &= p_0 - \rho \cdot g \cdot h' \\ p' &= 1,013 \cdot 10^5 - 13,6 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 0,40 \\ p' &= 0,48 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 360 \text{ mm Hg.} \end{aligned}$$

- b) $p' \cdot V' = p' \cdot s \cdot (H - h') = n' \cdot R \cdot T$, d'où :

$$n' = \frac{p' \cdot s \cdot (H - h')}{R \cdot T} = \frac{0,48 \cdot 10^5 \times 3 \cdot 10^{-4} \times 0,6}{8,32 \times 290} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$



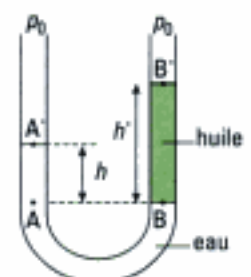
Exercice 7

- 1)  Calculer la hauteur d'huile $h' = \frac{V}{s}$ pour pouvoir utiliser le principe de l'hydrostatique.

A et B sont deux points situés dans l'eau et dans un même plan horizontal donc $p_A = p_B$. De plus $p_{A'} = p_{B'} = p_0$.

Le principe de l'hydrostatique conduit à écrire :

$$p_A - p_0 = \rho_e \cdot g \cdot h = p_B - p_0 = \rho_h \cdot g \cdot h' \text{ avec } h' = \frac{V}{s} = 6 \text{ cm.}$$



$$h = h' \cdot \frac{\rho_h}{\rho_e} = 6 \times \frac{0,90}{1,00} = 5,4 \text{ cm.}$$

2) La hauteur de la colonne d'acétone est :

$$h'' = \frac{V''}{s} = 10 \text{ cm.}$$

Les points A et B de l'eau sont dans un même plan horizontal

$$\Rightarrow p_A = p_B.$$

D'autre part $p_A = p_C = p_0$.

Le principe de l'hydrostatique permet d'écrire :

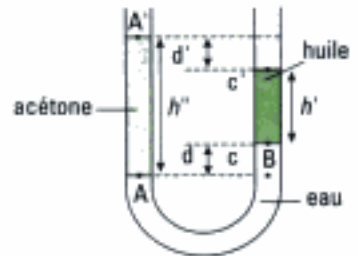
$$\begin{aligned} p_A - p_A &= \rho_k \cdot g \cdot h'' = p_B - p_C = (p_B - p_C) + (p_C - p_C) \\ &= (\rho_e \cdot g \cdot d + \rho_h \cdot g \cdot h'). \end{aligned}$$

On tire :

$$d = \frac{\rho_k \cdot h'' - \rho_h \cdot h'}{\rho_e} = \frac{0,79 \times 10 - 0,90 \times 6}{1,00} = 2,5 \text{ cm.}$$

On déduit la dénivellation entre les surfaces libres des deux branches :

$$d' = h'' - h' - d = 10 - 6 - 2,5 = 1,5 \text{ cm.}$$



Exercice 8



Utiliser le raisonnement présenté au paragraphe B.3.1 du cours.

Dans tous les cas, $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$ dans le champ de pesanteur, l'axe Oz étant orienté vers le haut. Pour un gaz parfait :

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz.$$

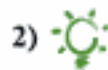
1) Lorsque la température est constante et égale à T_0 :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= -\frac{M \cdot g}{R \cdot T_0} \cdot dz \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) &= -\frac{M \cdot g}{R \cdot T_0} \cdot (z - 0) \end{aligned}$$

ou, d'une autre façon :
$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot g}{R \cdot T_0} \cdot z\right).$$

Application numérique :
$$p = 1,013 \cdot 10^5 \times \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81 \times 4807}{8,32 \times 290}\right).$$

$$p = 0,575 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,575 \text{ bar.}$$



2) Remplacer T par son expression en fonction de z avant d'intégrer.

Lorsque la température varie avec l'altitude :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{R} \cdot \frac{dz}{T_0 - A \cdot z}.$$

Par intégration :
$$\ln \frac{p}{p_0} = +\frac{M \cdot g}{A \cdot R} \cdot \ln\left(\frac{T_0 - A \cdot z}{T_0}\right)$$

$$p = p_0 \cdot \left(1 - \frac{A \cdot z}{T_0}\right)^{\frac{M \cdot g}{A \cdot R}}.$$

Application numérique :
$$p = 1,013 \cdot 10^5 \times \left(1 - \frac{6,45 \cdot 10^{-3} \times 4807}{290}\right)^{\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,8}{6,45 \cdot 10^{-3} \times 8}}$$

$$p = 0,557 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,557 \text{ bar.}$$

Exercice 9

L'axe Oz étant orienté vers le haut : $dp = -\rho \cdot g \cdot dz$.

L'air est considéré comme gaz parfait, d'où $\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$ et l'intensité de la pesanteur est :

$$g = g_0 \cdot \left(\frac{R_t}{R_t + z} \right)^2.$$

En reportant dans l'équation locale de la statique des fluides :

$$\begin{aligned} \left(dp = -\frac{p \cdot M}{R \cdot T} \cdot g_0 \cdot \frac{R_t^2}{(R_t + z)^2} \cdot dz \right) \\ \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g_0 \cdot R_t^2}{R \cdot T} \cdot \frac{dz}{(R_t + z)^2}. \end{aligned}$$

La température étant constante, l'expression $\frac{M \cdot g_0 \cdot R_t^2}{R \cdot T}$ est constante, et, en intégrant entre les altitudes 0 et z :

$$\begin{aligned} \int_{p_0}^{p(z)} \frac{dp}{p} &= -\frac{M \cdot g_0 \cdot R_t^2}{R \cdot T} \cdot \int_0^z \frac{dz}{(R_t + z)^2} \\ \Rightarrow \ln \frac{p(z)}{p_0} &= -\frac{M \cdot g_0 \cdot R_t^2}{R \cdot T} \cdot \left[\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_t + z} \right]. \end{aligned}$$

Exercice 10

1) Le poids de la montgolfière est $P = m \cdot g = 300 \times 9,81 = 2943 \text{ N}$.

La poussée d'Archimède de l'air a pour valeur $\Pi_a = (\rho \cdot V) \cdot g$ avec $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$ le volume de la sphère. Il vient :

$$\Pi_a = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot g = 1,0 \times \frac{4}{3} \times \pi \times 4^3 \times 9,81 = 2630 \text{ N}.$$

Dans la mesure où $P > \Pi_a$, la montgolfière n'est pas à l'équilibre. Elle est animée d'un **mouvement descendant**.

La relation de la dynamique permet d'écrire : $m \cdot \vec{a} = \vec{P} + \vec{\Pi}_a$ et en projection sur un axe Oz vertical orienté de bas en haut : $m \cdot a = -m \cdot g + \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot g = -P + \Pi_a$.

Il vient : $a = \frac{-P + \Pi_a}{m} = -1,04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

 On retrouve bien que l'accélération, négative, correspond à un vecteur \vec{a} dirigé vers le bas.

2) La relation de la dynamique s'écrit :

$$m' \cdot \vec{a}' = \vec{P}' + \vec{\Pi}_a$$

en notant m' la masse permettant d'avoir une accélération dirigée vers le haut, de valeur $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

En projection sur Oz :

$$m' \cdot a' = -m' \cdot g + \Pi_a.$$

La poussée d'Archimède a même valeur que dans la question précédente. On déduit :

$$m' = \frac{\Pi_a}{g + a'} = \frac{2630}{9,81 + 0,80} = 248 \text{ kg}.$$

Il est donc nécessaire de lâcher une masse de lest Δm telle que :

$$\Delta m = m - m' = 300 - 248 = 52 \text{ kg}.$$



Niveau 3

Exercice 11

 Utiliser le principe fondamental de la statique, la loi des gaz parfaits et la conservation du volume de liquide.

Lors du chauffage, il y a dilatation du gaz situé dans le récipient correspondant.

• Principe de l'hydrostatique : $p_1 - p_2 = \rho \cdot g \cdot d$.

• Loi des gaz parfaits :
$$\begin{cases} p_0 \cdot h \cdot S = n \cdot R \cdot T_0 \\ p_1 \cdot h_1 \cdot S = n \cdot R \cdot T \\ p_2 \cdot h_2 \cdot S = n \cdot R \cdot T_0 \end{cases}$$

• Or la conservation du volume de mercure implique :

$$\begin{aligned} h_1 \cdot S + h_2 \cdot S &= 2h \cdot S \\ h_1 + h_2 &= 2h. \end{aligned}$$

En tenant compte du fait que $h_1 - h_2 = d = 10$ cm, on déduit :

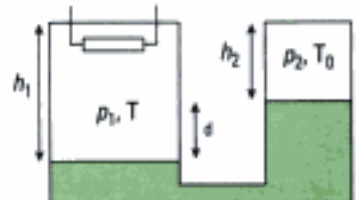
$$h_1 = h + \frac{d}{2}; \quad h_2 = h - \frac{d}{2}.$$

Application numérique : $h_1 = 40 + \frac{10}{2} = 45$ cm ; $h_2 = 40 - \frac{10}{2} = 35$ cm.

On en déduit :

$$\begin{cases} p_0 \cdot h \cdot S = n \cdot R \cdot T_0 = p_2 \cdot h_2 \cdot S \Rightarrow p_2 = p_0 \cdot \frac{h}{h_2} = 1,013 \times \frac{40}{35} = 1,158 \text{ bar} \\ p_1 = p_2 + \rho \cdot g \cdot d \Rightarrow p_1 = 1,158 \cdot 10^5 + 13,6 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 10 \cdot 10^{-2} = 1,291 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,291 \text{ bar} \end{cases}$$

Finalement : $\frac{n \cdot R \cdot T}{n \cdot R \cdot T_0} = \frac{T}{T_0} = \frac{p_1 \cdot h_1 \cdot S}{p_2 \cdot h_2 \cdot S} \Rightarrow T = T_0 \cdot \frac{p_1 \cdot h_1}{p_2 \cdot h_2} = 293 \times \frac{1,291 \times 45}{1,158 \times 35} = 420 \text{ K}.$



Exercice 12

1) Le piston est en équilibre sous l'action de :

- son poids \vec{P} ,
- les forces de pression \vec{F}_1 et \vec{F}_2 .

Il vient $\vec{P} + \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0}$ et en projection sur un axe Oz vertical :

$$p_2 \cdot s - p_1 \cdot s - m \cdot g = 0.$$

 Les forces de pression sont dirigées du fluide vers le piston, le poids est orienté de haut en bas.



On déduit :
$$p_2 = p_1 + \frac{m \cdot g}{s}.$$

Application numérique : $p_2 = 0,100 \cdot 10^5 + \frac{0,100 \times 9,81}{5 \cdot 10^{-4}} = 1,19 \cdot 10^4 \text{ Pa}.$

La loi des gaz parfaits permet de déduire n_1 et n_2 :

$$\begin{cases} n_1 = \frac{p_1 \cdot L \cdot s}{R \cdot T} = \frac{0,1 \cdot 10^5 \times 0,5 \times 5 \cdot 10^{-4}}{8,32 \times 293} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_2 = \frac{p_2 \cdot L \cdot s}{R \cdot T} = \frac{1,19 \cdot 10^4 \times 0,5 \times 5 \cdot 10^{-4}}{8,32 \times 293} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol}. \end{cases}$$

- 2) Lors du retournement, le piston se déplace vers le bas d'une distance x : le gaz (1) occupe alors un volume $(L-x) \cdot s$ et le gaz (2) occupe un volume $(L+x) \cdot s$.



Le sens de déplacement envisagé correspond à une augmentation de la pression p'_1 donc à une diminution du volume correspondant à température constante.

• L'équilibre du piston entraîne : $p'_1 = p'_2 + \frac{m \cdot g}{s}$.

• La loi des gaz parfaits s'écrit :

$$\begin{cases} p'_1 \cdot (L-x) \cdot s = n_1 \cdot R \cdot T \\ p'_2 \cdot (L+x) \cdot s = n_2 \cdot R \cdot T. \end{cases}$$

En reportant les expressions de p'_1 et p'_2 dans la condition d'équilibre mécanique :

$$\frac{n_1 \cdot R \cdot T}{(L-x) \cdot s} = \frac{n_2 \cdot R \cdot T}{(L+x) \cdot s} + \frac{m \cdot g}{s}$$

En réduisant au même dénominateur $(L-x) \cdot (L+x) \cdot s$, il vient :

$$n_1 \cdot R \cdot T \cdot (L+x) = n_2 \cdot R \cdot T \cdot (L-x) + m \cdot g \cdot (L^2 - x^2).$$

En ordonnant par rapport aux puissances de x :

$$m \cdot g \cdot x^2 + R \cdot T \cdot (n_1 + n_2) \cdot x + (n_1 - n_2) \cdot R \cdot T \cdot L - m \cdot g \cdot L^2 = 0.$$

Application numérique :

$$0,1 \times 9,81 \cdot x^2 + 8,32 \times 293 \times (1,02 + 1,22) \cdot 10^{-3} \times x + (1,02 - 1,22) \cdot 10^{-3} \times 8,32 \times 293 \times 0,5 - 0,1 \cdot 9,81 \cdot 0,5^2 = 0$$

$$\Rightarrow 0,981 \cdot x^2 + 5,46 \cdot x - 0,489 = 0.$$

$$\text{On déduit : } x = \frac{-5,46 \pm \sqrt{5,46^2 + 4 \times 0,489 \times 0,981}}{2 \times 0,981}$$

La seule racine positive est $x = 8,8 \cdot 10^{-2} = 8,8 \text{ cm}$.



Il importe d'avoir analysé le sens de déplacement du piston pour choisir entre les deux racines possibles.



Exercice 13

Soit $x = 5 \text{ cm}$ le déplacement de l'index de mercure.

Le volume occupé par le gaz à la température T est maintenant $V + s \cdot x$; le volume occupé par le gaz resté à la température T_0 est $V - s \cdot x$.

La dénivellation entre les deux surfaces libres du mercure est $2x$.

Principe fondamental de l'hydrostatique entre les surfaces libres du mercure :

$$p_1 - p_2 = \rho_{\text{Hg}} \cdot g \cdot 2x \quad (1)$$

Loi des gaz parfaits :

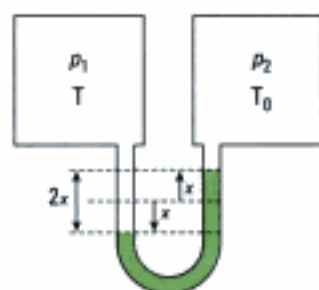
$$p_0 \cdot V = n \cdot R \cdot T_0 \quad (2)$$

$$p_1 \cdot (V + s \cdot x) = n \cdot R \cdot T \quad (3)$$

$$p_2 \cdot (V - s \cdot x) = n \cdot R \cdot T_0 \quad (4)$$

Des relations (2) et (4), on déduit : $p_2 \cdot (V - s \cdot x) = p_0 \cdot V$.

Des relations (3) et (4), on déduit : $p_2 \cdot (V + s \cdot x) = p_0 \cdot V \cdot \frac{T}{T_0}$.



En reportant dans la relation (1), il vient :

$$\frac{p_0 \cdot V \cdot T}{T_0 \cdot (V + s \cdot x)} - \frac{p_0 \cdot V}{(V - s \cdot x)} = \rho_{\text{Hg}} \cdot g \cdot 2x.$$

On déduit :

$$T = T_0 \cdot \frac{(V + s \cdot x)}{(V - s \cdot x)} + \rho_{\text{Hg}} \cdot g \cdot 2x \cdot \frac{T_0 \cdot (V + s \cdot x)}{p_0 \cdot V}.$$

Application numérique :

$$T = 293 \times \left(\frac{0,200 + 5 \cdot 10^{-3}}{0,200 - 5 \cdot 10^{-3}} \right) + \frac{13,6 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 10 \cdot 10^{-2} \times 293 \times (0,2 + 5 \cdot 10^{-3})}{0,5 \cdot 10^5 \times 0,2}.$$



Il est possible de laisser le volume en litres, puisqu'il n'intervient ici que des rapports de volumes.

Finalement : $T = 388 \text{ K}$.

Exercice 14

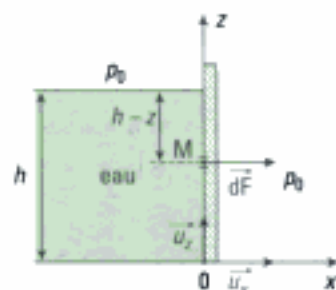
1) La pression varie avec la profondeur.

Considérons une bande de surface d'épaisseur dz à la profondeur z . La pression a la même valeur $p(z)$ en tout point de cette surface, et la force de pression due à l'eau est :

$$d\vec{F} = p(z) \cdot ds \cdot \vec{u}_z.$$



p varie avec z , donc change en fonction de la bande de surface considérée.



D'autre part, le principe de l'hydrostatique conduit à :

$$p(z) = p_0 + \rho \cdot g \cdot (h - z) \text{ en notant } \rho \text{ la masse volumique de l'eau.}$$

De plus, à cette altitude, s'exerce en sens contraire une force $d\vec{F}'$ due à l'air présent de l'autre côté de la paroi, avec $d\vec{F}' = -p_0 \cdot ds \cdot \vec{u}_x$.

La résultante des forces de pression de l'eau et de l'air sur l'élément dS est donc :

$$d\vec{F}_r = d\vec{F} + d\vec{F}' = \rho \cdot g \cdot (h - z) \cdot dS \cdot \vec{u}_z.$$

Pour obtenir la force s'exerçant sur le mur du barrage, il faut additionner ces forces élémentaires, z variant de 0 à h , pour toutes les surfaces élémentaires $dS = L \cdot dz$.



Pour une variation continue d'une grandeur, additionner revient à intégrer.

Il vient :

$$F_r = \int dF_r = \int_0^h \rho \cdot g \cdot (h - z) \cdot L \cdot dz = \rho \cdot g \cdot L \cdot \int_0^h (h - z) \cdot dz = \rho \cdot g \cdot L \cdot \left[h \cdot z - \frac{z^2}{2} \right]_0^h$$

$$F_r = \rho \cdot g \cdot L \cdot \left(h^2 - \frac{h^2}{2} \right)$$

⇒

$$\vec{F}_r = \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^2}{2} \cdot \vec{u}_z$$

2) La résultante des forces de pression doit avoir le même effet que l'ensemble des forces élémentaires, notamment dans l'expression du moment en 0.

Ainsi :

$$\vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}_r) = \int d\vec{\mathcal{M}}_0(d\vec{F}).$$

- Si on note C le point d'application de la résultante \vec{F}_t :

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}_t) &= \vec{OC} \wedge \vec{F}_t = z_c \cdot \vec{u}_x \wedge \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^2}{2} \cdot \vec{u}_x \\ &= z_c \cdot \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^2}{2} \cdot \vec{u}_y\end{aligned}$$

- D'autre part : $d\vec{\mathcal{M}}_0(d\vec{F}) = \vec{OM} \wedge d\vec{F} = z \cdot \vec{u}_x \wedge \rho \cdot g \cdot (h-z) \cdot L \cdot dz \cdot \vec{u}_x$
 $= z \cdot \rho \cdot g \cdot (h-z) \cdot L \cdot dz \cdot \vec{u}_y$

En ajoutant tous ces moments élémentaires pour z variant de O à h .



Là encore, ajouter ces variations infinitésimales revient à intégrer.

$$\begin{aligned}\int d\vec{\mathcal{M}}_0(d\vec{F}) &= \rho \cdot g \cdot L \cdot \int_0^h z \cdot (h-z) \cdot dz \cdot \vec{u}_y \\ &= \rho \cdot g \cdot L \cdot \left[\frac{h-z^2}{2} - \frac{z^3}{3} \right]_0^h \cdot \vec{u}_y \\ &= \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^3}{6} \cdot \vec{u}_y.\end{aligned}$$

- La comparaison des deux expressions du moment en O permet d'écrire :

$$z_c \cdot \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^2}{2} = \rho \cdot g \cdot L \cdot \frac{h^3}{6}$$

⇒

$$z_c = \frac{h}{3}.$$

Premier principe de la thermodynamique

Introduction

En mécanique, lors du mouvement d'un corps, la somme de l'énergie cinétique, associée au mouvement, et de l'énergie potentielle, liée à la position, définit l'énergie mécanique. Dans le cas où les forces extérieures sont conservatives, l'énergie mécanique est constante au cours du temps mais cette grandeur ne suffit plus lorsqu'on doit considérer le travail de forces non conservatives.

En thermodynamique, à partir d'un état d'équilibre caractérisé par des variables d'état, un système donné peut évoluer vers un autre état d'équilibre. Ces deux états d'équilibre sont caractérisés par leur énergie totale, somme de l'énergie mécanique et de l'énergie associée aux phénomènes microscopiques, encore appelée énergie interne et définie au chapitre 1 à partir du modèle du gaz parfait monoatomique.

La thermodynamique étudie les variations de l'énergie totale d'un système entre deux états d'équilibre et envisage deux modes de transfert d'énergie : le travail et le transfert thermique. Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie totale et permet ainsi de généraliser les notions abordées en mécanique.

Plan du chapitre 3

| | |
|--|----|
| A. Évolutions et transformations en thermodynamique..... | 72 |
| B. Énergie et échanges d'énergie..... | 72 |
| C. Premier principe de la thermodynamique | 74 |
| D. Travail des forces de pression | 76 |
| E. La fonction enthalpie | 78 |
| F. Capacités thermiques..... | 81 |
| G. Principaux travaux et transferts thermiques..... | 83 |
| Méthodes | |
| L'essentiel ; mise en œuvre | 88 |
| Énoncés des exercices..... | 93 |
| Indications | 97 |
| Solutions des exercices | 98 |

A. Évolutions et transformations en thermodynamique

1. Il est possible d'envisager d'autres variables pour définir l'état d'un système : la charge d'un condensateur, par exemple.

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est défini par des **variables d'état** : la pression, le volume et la température pour les systèmes étudiés dans ce chapitre¹. Lorsque ce système passe d'un état d'équilibre à un autre, il subit des évolutions (ou **transformations**). On peut classer ces évolutions dans les deux catégories suivantes :

- L'évolution peut être brutale. Seul un bilan global est possible, les états intermédiaires et les variables d'état ne sont pas définis. On dit alors que l'évolution est **irréversible**.
- L'évolution peut être suffisamment lente (infiniment lente dans le cas idéal) pour que le système puisse être considéré comme étant à l'équilibre à chaque étape de la transformation. On dit alors que l'évolution est **quasi statique**. Lorsque l'évolution est quasi statique, il est parfois possible *a priori* de revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires : une telle évolution quasi statique est alors **réversible**. Cependant une évolution quasi statique n'est pas forcément reproductible en sens inverse et peut, comme une évolution brutale, être irréversible.

Exemple :

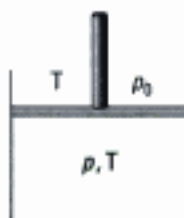
Considérons un gaz initialement sous la pression p inférieure à la pression extérieure p_0 , contenu dans un récipient cylindrique fermé à une extrémité par un piston mobile sans frottements (fig. 1).

Le gaz et le milieu extérieur sont à la même température T . Pour amener le gaz à la pression p_0 , deux méthodes sont possibles :

- Première méthode : pousser très lentement le piston en laissant les échanges thermiques s'effectuer de telle façon que la pression et le volume du gaz soient connus à chaque instant ; l'évolution est alors quasi statique. Si on ramène lentement le piston à sa position initiale, il est possible de retrouver les mêmes étapes que lors de la compression : l'évolution est de plus réversible.
- Deuxième méthode : laisser le piston évoluer librement jusqu'à ce que le nouvel équilibre soit établi ; l'évolution est dans ce cas irréversible.

Figure 1

La détente d'un gaz peut être réversible ou irréversible.



Propriété 1

Une évolution réversible est nécessairement quasi statique ; en revanche, une évolution quasi statique peut être irréversible.

Exemple :

La température d'un récipient contenant de l'eau chaude et laissé à température ambiante évolue lentement jusqu'à l'équilibre. Une telle évolution peut être considérée comme quasi statique mais elle n'est pas réversible.

B. Énergie et échanges d'énergie

B.1. Les formes d'énergie

En mécanique, un système est caractérisé par son énergie cinétique macroscopique E_c et son énergie potentielle associée aux forces extérieures E_p .

Lorsque les forces extérieures sont conservatives, on sait que l'énergie mécanique du système $E_m = E_c + E_p$ est constante au cours du temps.

2. Le travail d'une force conservative ne dépend pas du chemin suivi. La variation de l'énergie potentielle associée à une force conservative est égale à l'opposé du travail de cette force.

3. Il n'est pas possible dans le cas général d'évaluer l'énergie interne U d'un système, on accède seulement à des variations.

Mais d'autres phénomènes peuvent intervenir. Ainsi, à l'entrée d'une navette spatiale dans l'atmosphère, les frottements de l'air entraînent une diminution de l'énergie cinétique macroscopique de la navette et son énergie potentielle de pesanteur diminue également. En présence de forces non conservatives comme les forces de frottement, l'énergie mécanique $E_m = E_c + E_p$ n'est pas constante².

Simultanément à ces diminutions d'énergie, la température du bouclier thermique de la navette augmente. Or la température est la manifestation macroscopique de **l'énergie cinétique microscopique** liée à l'agitation thermique des atomes ou molécules.

Définition 1

L'**énergie interne** U d'un système³ représente l'énergie cinétique microscopique ainsi que l'énergie potentielle associée aux forces intérieures. Elle s'exprime en joules.

À un système donné, nous associons désormais :

- une énergie cinétique macroscopique notée E_c ,
- une énergie potentielle des forces extérieures notée E_p ,
- une énergie interne notée U .

Définition 2

L'**énergie totale** E d'un système est la somme de son énergie cinétique macroscopique E_c , de l'énergie potentielle des forces extérieures E_p et de son énergie interne U :

$$E = E_m + U = E_c + E_p + U.$$

Elle s'exprime en joules.

B.2. Les modes d'échange énergétique

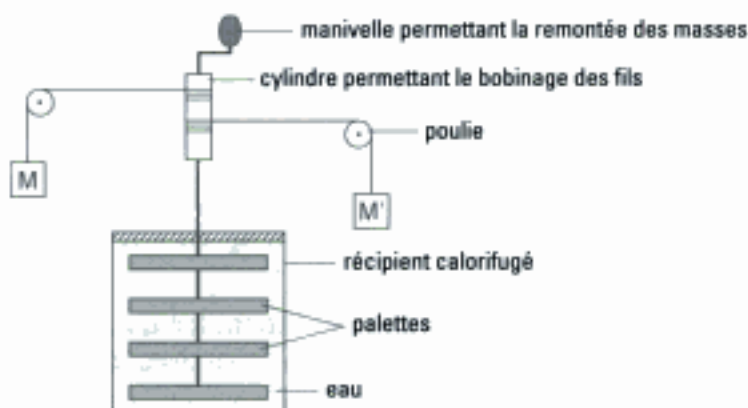
Quels modes d'échange énergétique permettent de faire varier l'énergie totale $E = E_c + E_p + U$ d'un système ?

• L'expérience de Joule est représentée ci-dessous (fig. 2). Lorsque les masses M et M' descendent, leur énergie potentielle de pesanteur diminue et elles cèdent simultanément de l'énergie à l'eau par la rotation des palettes. L'énergie cinétique microscopique des molécules d'eau augmente, donc la température augmente également⁴.

L'énergie totale de l'eau varie par le **travail W des forces de frottement**.

4. Lors de l'expérience de Joule, il est nécessaire d'envisager de nombreux trajets des masses M et M' pour obtenir une variation de température significative.

Figure 2
L'expérience de Joule.



5. On ne doit pas confondre les notions de transfert thermique (mode d'échange énergétique) et de température (paramètre d'état).

La variation de température est une des conséquences possibles d'un transfert thermique, une autre conséquence possible est le changement d'état.

- Pour augmenter la température de la masse d'eau précédente, une autre méthode est de la mettre au contact d'une source de chaleur, une plaque électrique par exemple.

L'énergie totale de l'eau varie alors par le **transfert thermique Q**⁵.

Propriété 2

Les principaux modes d'échange énergétique sont le travail W et le transfert thermique Q . Ils s'expriment en joules.

B.3. Différentielles et formes différentielles

- **L'énergie interne U d'un système est une fonction d'état** : sa variation ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final, pas de la nature de l'évolution. En mathématique, une variation infinitésimale de la fonction énergie interne, notée dU , est une **différentielle totale**.

Propriété 3

Une variation infinitésimale de l'énergie interne dU s'exprime en fonction de deux variables indépendantes parmi p, T ou V , usuellement les variables T et V :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV.$$

On ne peut accéder qu'à des variations de l'énergie interne. Une variation finie d'énergie interne, obtenue par intégration de dU , se note ΔU .

- **Le travail W et le transfert thermique Q ne sont pas des fonctions d'état** : leurs valeurs dépendent de la nature de l'évolution. En mathématique, les travaux et transferts thermiques élémentaires se notent respectivement δW et δQ . Ce ne sont pas des différentielles totales même si les expressions infinitésimales δW et δQ peuvent s'exprimer en fonction de dV et de dT : on parle de **formes différentielles**⁶. L'intégration de δW et de δQ lors d'une évolution finie permet d'obtenir le travail W et le transfert thermique Q ⁷.

6. On ne peut envisager de dérivées partielles de W et Q par rapport aux variables d'état.

7. Par intégration de δW , on n'obtient pas ΔW mais W .

C. Premier principe de la thermodynamique

C.1. Expressions du premier principe

Considérons un système d'énergie totale $E = E_m + U = E_c + E_p + U$, capable d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur par un travail et par un transfert thermique.

Notation

Par convention⁸, on note respectivement W et Q le travail et le transfert thermique **algébriquement reçus** par le système.

8. Cette convention est très importante aussi bien en thermodynamique qu'en mécanique ou en électricité.

Avec cette convention, lorsque la valeur de W ou de Q est positive, l'énergie correspondante est effectivement reçue ; lorsqu'elle est négative, elle est effectivement cédée au milieu extérieur.

Principe

Le **premier principe de la thermodynamique** exprime la conservation de l'énergie : lors d'une évolution, la variation de l'énergie totale E du système est égale à la somme des travaux et transferts thermiques reçus par le système.

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q.$$

Pour de très nombreux systèmes étudiés en thermodynamique, la variation d'énergie mécanique est nulle ou très faible par rapport à la variation d'énergie interne (par exemple, dans le cas de la compression d'un gaz enfermé dans un cylindre) et le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U = W + Q.$$

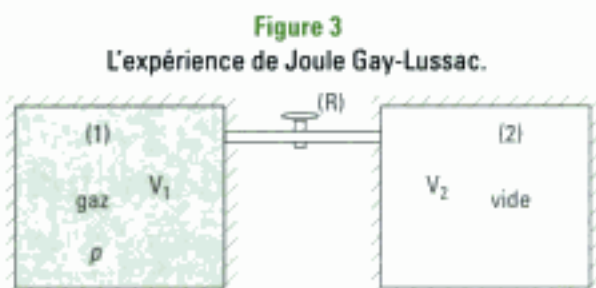
Si l'évolution subie par le système est infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta Q.$$

C.2. Application : la détente de Joule Gay-Lussac

Deux récipients, notés (1) et (2), de volumes respectifs V_1 et V_2 sont reliés par un tube fin muni d'un robinet initialement fermé (fig. 3). Le récipient (1) contient un gaz sous la pression p , le récipient (2) est vide. Les parois sont rigides et parfaitement calorifugées⁹.

9. Historiquement, cette expérience a été réalisée avec deux ballons de même volume 12 L.



Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz du récipient (1) s'écoule dans le récipient (2) : on parle de « détente dans le vide ». L'évolution est irréversible. Les parois étant rigides et calorifugées, le gaz ne reçoit ni travail, ni transfert thermique du milieu extérieur, donc $W = 0$ et $Q = 0$. L'application du premier principe de la thermodynamique au gaz étudié conduit à :

$$\Delta U = W + Q = 0.$$

La détente de Joule Gay-Lussac s'effectue à **énergie interne constante**.

Expérimentalement, la température de la plupart des gaz réels varie lors d'une détente de Joule Gay-Lussac.

Propriété 4

L'énergie interne d'un gaz dont la température reste constante au cours d'une détente de Joule Gay-Lussac ne dépend que de la température ; il vérifie la **première loi de Joule**.

10. On peut vérifier la première loi de Joule pour les gaz parfaits si les deux fractions de gaz obtenues ont la possibilité de réaliser des échanges thermiques entre elles.

Cette propriété est vérifiée en particulier par les gaz parfaits¹⁰.

C.3. Énergie interne d'un gaz parfait

Il est possible d'exprimer une variation d'énergie interne sous la forme :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV.$$

Définition 3

La **capacité thermique à volume constant** s'écrit : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
Elle s'exprime en $J \cdot K^{-1}$.

11. Pour un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

L'étude de la détente de Joule Gay-Lussac montre que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température¹¹. On déduit la propriété suivante.

Propriété 5

Pour un gaz parfait : $dU = C_V \cdot dT$
et en intégrant : $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$.

On définit également :

– pour une mole, la **capacité thermique molaire** à volume constant,

$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$ exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, n étant la quantité de matière de gaz ;

– pour 1 kg, la **capacité thermique massique** (ou chaleur massique) à volume constant, $c_V = \frac{C_V}{m}$ exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, m étant la masse de gaz.

D. Travail des forces de pression

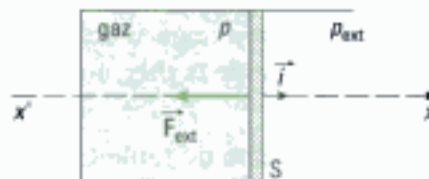
Parmi les différents modes d'échange d'énergie, nous nous proposons d'évaluer le travail mécanique des forces de pression.

D.1. Évolution infinitésimale quelconque

Un gaz sous la pression p est contenu dans un récipient cylindrique fermé par un piston de section S , mobile sans frottements (fig. 4). Ce piston est soumis à la pression extérieure p_{ext} .

Figure 4

Gas soumis à une pression extérieure.



12. p_{ext} peut éventuellement représenter la pression atmosphérique et F_{ext} la force associée mais F_{ext} peut également représenter toute force extérieure appliquée au piston.

La force correspondante subie par le piston est : $\vec{F}_{ext} = -p_{ext} \cdot S \cdot \vec{i}$ ¹².

Lors d'un déplacement infinitésimal $d\vec{l} = dx \cdot \vec{i}$, le travail élémentaire de cette force est :

$$\delta W_{ext} = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} = -p_{ext} \cdot S \cdot dx.$$

$\delta W_{ext} = -p_{ext} \cdot S \cdot dx$ est le travail **fourni** par la force \vec{F}_{ext} mais représente également le travail algébrique δW **reçu** par le gaz.

Propriété 6

Le travail élémentaire δW reçu par le gaz dans le récipient s'écrit :

$$\delta W = -p_{ext} \cdot S \cdot dx = -p_{ext} \cdot dV$$

¹³ dV la variation de volume algébrique du gaz en m^3
 p_{ext} la pression en Pa
 δW en J

13. L'expression $\delta W = -p_{ext} \cdot dV$ est ici démontrée pour un récipient cylindrique, nous admettons ce résultat pour un récipient de forme quelconque.

14. Les résultats énoncés pour une transformation quasi statique s'appliquent évidemment au cas particulier des transformations réversibles (voir la propriété 1).

Algébriquement :

- lors d'une **compression**, V diminue, dV est négatif et $\delta W > 0$: **le gaz reçoit effectivement du travail** ;
- lors d'une **détente**, V augmente, dV est positif et $\delta W < 0$: **le gaz fournit effectivement du travail**.

D.2. Évolution infinitésimale quasi statique

Lors d'une transformation quasi statique¹⁴ d'un gaz, les différentes étapes de l'évolution sont des états d'équilibre ou très proches des états d'équilibre. La pression extérieure est égale à la pression p du gaz supposée uniforme : $p_{\text{ext}} = p$.

On déduit le travail élémentaire reçu par le gaz en fonction de la variation de volume dV :

$$\delta W = -p \cdot dV.$$

D.3. Évolution entre deux états d'équilibre

• Dans le cas d'une **évolution quelconque** d'un gaz entre deux états d'équilibre A et B, de volumes respectifs V_A et V_B , le travail reçu par le gaz est :

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p_{\text{ext}} \cdot dV.$$

Une telle expression ne peut être intégrée que si la pression extérieure est connue.

• Dans le cas d'une **évolution quasi statique**, l'expression du travail reçu par le gaz devient :

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV.$$

• **Attention !** Même si la différence entre les deux expressions paraît minime, la seconde expression permet le calcul de l'intégrale lorsque l'on connaît l'équation d'état du gaz (c'est-à-dire une relation entre p et V).

D.4. Représentation graphique

D.4.1 - Représentation graphique et travail algébrique

En coordonnées de Clapeyron, l'état initial A et l'état final B peuvent être représentés par deux points de coordonnées respectives (V_A, p_A) et (V_B, p_B) .

Entre ces deux états d'équilibre :

- une évolution quasi statique est représentée par une courbe bien déterminée puisque les états d'équilibre intermédiaires sont connus ;
- une évolution irréversible serait également représentée par une courbe $p(V)$, *a priori* inconnue et non définie.

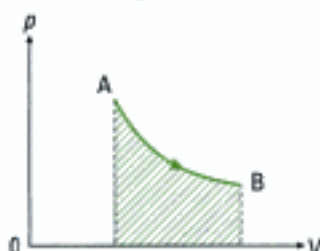
Considérons l'évolution réversible de l'état A à l'état B représentée en coordonnées de Clapeyron ci-contre (fig. 5).

L'intégrale $\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV$ est la mesure de l'aire sous la courbe.

Algébriquement :

- si $V_A > V_B$, l'évolution est une compression et $\delta W = -\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV > 0$;
- si $V_A < V_B$, l'évolution est une détente et $\delta W = -\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV < 0$.

Figure 5



Propriété 7

Le travail reçu par un système dépend de la nature de son évolution ou, dit d'une autre façon, dépend du chemin réactionnel suivi.

D.4.2 - Travail reçu lors d'un cycle de transformations

Définition 4

L'état final d'une suite de transformations peut se retrouver identique à l'état initial : le système décrit alors un cycle.

On envisage la succession de deux évolutions :

$$A \rightarrow B$$

$$B \rightarrow A$$

représentée par les deux courbes associées (fig. 6).

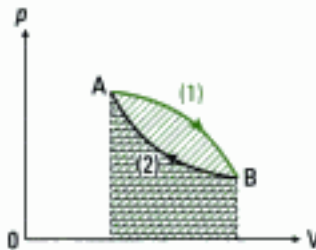
Pour l'ensemble du cycle : $W_{\text{cycle}} = W_{1_{A \rightarrow B}} + W_{2_{B \rightarrow A}}$

– en comparant les aires : $|W_{1_{A \rightarrow B}}| > |W_{2_{B \rightarrow A}}|$

– d'un point de vue algébrique : $W_{1_{A \rightarrow B}} < 0$ et $W_{2_{B \rightarrow A}} > 0$.

On déduit sur l'ensemble du cycle : $W_{\text{cycle}} < 0$.

Figure 6



Propriété 8

Le travail reçu par un système au cours d'un cycle est :

- négatif lorsque le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre ;
- positif lorsque le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

D.5. Évolution isochore

Définition 5

Une évolution **isochore** est une évolution à volume constant.

Dans le cas d'une telle évolution, réversible ou non, la variation infinitésimale de volume du système est nulle :

$$dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \text{ et pour une évolution finie : } W = 0^{15}$$

Propriété 9

Le travail reçu par le système est nul lors d'une évolution quelconque isochore.

L'application du premier principe de la thermodynamique conduit à écrire :

$$dU = \delta Q_V \Rightarrow \Delta U = Q_V^{16}$$

en notant Q_V le transfert thermique reçu à volume constant.

15. δW n'est pas une différentielle totale donc $\delta W = 0$ conduit à $W = 0$, alors que $dU = 0$ conduirait à $\Delta U = 0$.

16. Dans le cas général, le transfert thermique dépend de la nature de l'évolution. Si l'évolution est isochore, il est égal à la variation d'une fonction d'état donc indépendant du chemin réactionnel suivi.

E. La fonction enthalpie

E.1. Notion d'enthalpie

Définition 6

Une évolution **isobare** est une évolution à pression constante.

Dans le cadre d'un système dont l'évolution est isobare, la variation de pression du système peut s'écrire :

$$dp = 0 \Rightarrow p \cdot dV = p \cdot dV + V \cdot dp = d(p \cdot V).$$

En notant Q_p le transfert thermique reçu à pression constante, il vient :

$$dU = -p \cdot dV + \delta Q_p = -d(p \cdot V) + \delta Q_p \Rightarrow d(U + p \cdot V) = \delta Q_p.$$

Définition 7

La grandeur $H = U + p \cdot V$ est appelée **enthalpie** du système. Elle s'exprime en joules (J).

Propriété 10

L'enthalpie est une fonction d'état telle que :
 $dH = \delta Q_p$, ou, sous forme intégrée, $\Delta H = Q_p$.

17. Une grandeur extensive est additive et dépend de la quantité de matière qu'elle contient.

18. Dans le cas général, le transfert thermique dépend de la nature de l'évolution. Si l'évolution est isochore, il est égal à la variation d'une fonction d'état donc indépendant du chemin réactionnel suivi.

Comme l'énergie interne, l'enthalpie est une grandeur extensive¹⁷, homogène à une énergie¹⁸.

E.2. La détente de Joule Thomson

La détente de Joule Thomson est une détente lente, on dit aussi « détente freinée », à travers une paroi poreuse ou un étranglement.

À l'intérieur d'une tuyère calorifugée, on considère l'écoulement d'un gaz à travers une paroi poreuse (fig. 7). En régime permanent, la pression est uniforme de part et d'autre de la paroi et l'écoulement est dû à la différence de pression : $p > p'$.



Considérons un système de masse m et de volume V représenté en projection dans le plan par les limites ABCD (on parle souvent de « tranche de gaz » ABCD). Ce système se déplace à la vitesse \vec{v} avant de traverser la paroi poreuse. Après la traversée, les limites de sa projection deviennent A'B'C'D', son volume devient V' supérieur à V (car $p' < p$) et sa vitesse devient \vec{v}' .

À chacune des représentations du système précédent, il est possible d'ajouter le système représenté dans le plan par DCB'A' et incluant la paroi poreuse. Le problème revient à étudier l'évolution d'un nouveau système défini par les limites ABB'A' à l'état initial, puis DCC'D' ¹⁹ à l'état final.

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à l'évolution ainsi définie de ce système s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E = W + Q.$$

Comme les parois sont calorifugées : $Q = 0$.

Le travail reçu par le gaz constituant le système est

$$W = p \cdot V - p' \cdot V'$$

(le gaz reçoit effectivement le travail $p \cdot V$ et fournit effectivement le travail $p' \cdot V'$).

19. En régime permanent, l'énergie interne, grandeur extensive associée au volume DCB'A' est constante.

Il vient :

$$\begin{aligned}(U' - U) + (E' - E) &= W = p \cdot V - p' \cdot V' \\ \Rightarrow \left(\frac{1}{2} \cdot m \cdot v'^2 + U' \right) - \left(\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + U \right) &= p \cdot V - p' \cdot V' \\ \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot m \cdot v'^2 + U' + p' \cdot V' &= \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + U + p \cdot V \\ \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot m \cdot v'^2 + H' &= \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + H.\end{aligned}$$

Dans le cas général, l'énergie cinétique est faible par rapport à l'enthalpie et varie peu. On déduit $H' = H$, d'où :

$$\Delta H = 0.$$

Propriété 11

La détente de Joule Thomson est une détente à enthalpie constante.

Expérimentalement, on constate que la température de la plupart des gaz réels varie lors d'une détente de Joule Thomson.

Propriété 12

L'enthalpie d'un gaz dont la température reste constante au cours d'une détente de Joule Thomson ne dépend que de la température : il vérifie la deuxième loi de Joule.

Cette propriété est vérifiée en particulier par les **gaz parfaits**.

E.3. Enthalpie d'un gaz parfait

Une variation infinitésimale dH de l'enthalpie, fonction d'état, est une différentielle totale, qu'il est judicieux d'exprimer en fonction des variables T et p :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot dp.$$

Définition 8

La capacité thermique à pression constante s'écrit :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Elle s'exprime en $J \cdot K^{-1}$.

On définit également :

– pour une mole, la **capacité thermique molaire** à volume constant,

$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$ exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, n étant la quantité de matière de gaz ;

– pour 1 kg, la **capacité thermique massique** (ou chaleur massique) à volume constant, $c_v = \frac{C_v}{m}$ exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, m étant la masse de gaz.

L'étude de la détente de Joule Thomson montre que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température²⁰. On déduit, pour un gaz parfait :

$$dH = C_p \cdot dT$$

et en intégrant :

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T.$$

20. En particulier, l'enthalpie ne dépend pas de la pression :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0.$$

Application 1 Échauffement d'un bloc de fer

On veut porter un bloc de fer, de masse $m = 100 \text{ g}$, de 20°C à 100°C sous la pression $p = 1,013 \text{ bar}$. Calculer le transfert thermique reçu par ce bloc de fer, sachant que la capacité thermique massique du fer a pour valeur $452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Solution

À pression constante, $Q = \Delta H$ d'où :

$$Q = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) = 0,1 \times 452 \times (373 - 293) = 3\,616 \text{ J}.$$

F. Capacités thermiques

F.1. Capacités thermiques d'un gaz parfait

• Dans le cas d'un gaz parfait, $U = U + p \cdot V = U + n \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + n \cdot R.$$

Comme l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température :

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V ; \quad \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

Propriété 13

On déduit la relation de Mayer²¹ pour les gaz parfaits :

$$C_p - C_V = n \cdot R$$

ou, en utilisant les capacités thermiques molaires :

$$C_{p_m} - C_{V_m} = R.$$

• On définit usuellement le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, rapport des capacités thermiques (ou des capacités thermiques molaires).

En utilisant la relation de Mayer, on déduit²² :

$$C_V = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{p_m} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}.$$

21. Les deux expressions de la relation de Mayer données ici s'appliquent seulement aux gaz parfaits.

22. La plupart du temps, on se contente de donner la valeur du coefficient γ à partir duquel on peut déduire les différentes capacités thermiques.

Application 2 Capacités thermiques massiques d'un gaz parfait

Exprimer les capacités thermiques et calculer le coefficient γ pour des gaz parfaits monoatomique et diatomique.

Solution

• Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne s'écrit $U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$ et on déduit l'enthalpie :

$$H = U + p \cdot V = U + n \cdot R \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Finalement :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R ; \quad C_p = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R ; \quad \gamma = \frac{5}{3}.$$

- Pour un gaz parfait diatomique, l'énergie interne s'écrit $U = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$ et on déduit l'enthalpie :

$$H = U + p \cdot V = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Enfinement : $C_V = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R$; $C_p = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R$; $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

F.2. Capacités thermiques des solides et des liquides

23. Capacités thermiques massiques de quelques liquides et solides (en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$):

| | | |
|----------|------------------|-------|
| Solides | glace | 2100 |
| | aluminium | 902 |
| | diamant | 506 |
| | fer | 452 |
| | cuiivre | 385 |
| | argent | 236 |
| Liquides | plomb | 129,5 |
| | eau | 4185 |
| | éthanol | 2424 |
| | acide éthanoïque | 2058 |

- Dans le cas des solides et des liquides²³, on peut négliger les variations de volume et $dH = dU + d(p \cdot V) \sim dU$. On déduit :

$$\frac{dH}{dT} \sim \frac{dU}{dT} \Rightarrow C_p \sim C_V.$$

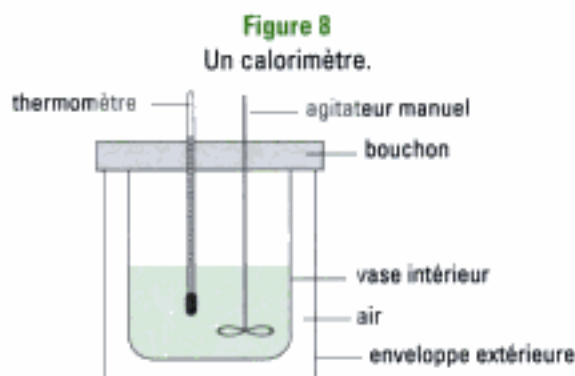
En notant C la valeur commune aux deux capacités thermiques, il est donc possible d'écrire, comme nous l'avons vu au chapitre 1, pour les solides et les liquides :

$$dU = dH = C \cdot dT.$$

- Dans le cas particulier des solides, on constate expérimentalement que la capacité thermique molaire garde une valeur sensiblement constante (loi de Dulong et Petit) : $C_{p,m} \sim 25 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$.

F.3. Calorimétrie

La calorimétrie permet la mesure des transferts thermiques. Elle se réalise usuellement dans des calorimètres adiabatiques, enceintes rigides thermiquement isolées (fig. 8).



F.3.1 - Principe général

Le premier principe appliqué au contenu du calorimètre et au vase intérieur s'écrit :

$$\Delta U = W + Q.$$

Cependant, la calorimétrie est souvent mise en œuvre à pression constante, et dans ce cas :

$$\Delta H = Q_p.$$

Des mesures thermométriques permettent de déterminer la variation d'enthalpie ΔH . Lors de l'interprétation des résultats, il faut tenir compte de la capacité thermique du vase intérieur car le calorimètre et ses accessoires participent aux échanges thermiques.

Le transfert thermique Q_p est nul si le calorimètre est parfaitement isolé et si aucun échange énergétique n'a lieu avec le milieu extérieur.

Application 3 Détermination de la capacité thermique d'un calorimètre

Un calorimètre supposé parfaitement isolé contient une masse $m = 200$ g d'eau, et la température d'équilibre est $\theta = 24,9$ °C. On ajoute une masse $m' = 157$ g d'eau à la température $\theta' = 80,0$ °C ; un nouvel équilibre s'établit à la température $\theta_f = 45,7$ °C.

Déterminer la capacité thermique du calorimètre C_{cal} .

Donnée : la capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4185$ J · K⁻¹ · kg⁻¹.

Solution

Le vase intérieur du calorimètre est initialement à la température θ . Il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur. Il est donc possible d'écrire :

$$\Delta H = (m \cdot c_e + C_{\text{cal}}) \cdot (\theta_f - \theta) + m' \cdot c_e \cdot (\theta_f - \theta') = 0.$$

On déduit la capacité thermique du calorimètre :

$$C_{\text{cal}} = \frac{m' \cdot c_e \cdot (\theta' - \theta_f)}{\theta_f - \theta} - m \cdot c_e = \frac{0,157 \times 4185 \times (80,0 - 45,7)}{45,7 - 24,9} - 0,200 \times 4185.$$

Il vient :

$$C_{\text{cal}} = 246,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

F.3.2 - Détermination de la capacité thermique massique d'un liquide

Le liquide étudié de masse m , de capacité thermique massique c et de température T_1 est introduit dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} puis chauffé par effet Joule au moyen d'un conducteur ohmique de résistance R parcouru par un courant I pendant une durée t . Soit T_f la température finale après chauffage.

À partir de l'équation $\Delta H = (m \cdot c + C_{\text{cal}}) \cdot (T_f - T_1) = Q_p = R \cdot I^2 \cdot t$, il est possible de déduire la capacité thermique massique c cherchée.

F.3.3 - Capacité thermique des solides : méthode des mélanges

Un calorimètre, de capacité thermique C_{cal} contient une masse m_1 d'eau, de capacité thermique massique c_e , à la température T_1 . On introduit un solide de masse m_2 , de capacité thermique massique c_s , initialement à la température T_2 . Après le mélange, la température finale est T_f .

En l'absence de tout échange thermique avec l'extérieur, $Q_p = 0$. D'où :

$$\Delta H = (m_1 \cdot c_e + C_{\text{cal}}) \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_s \cdot (T_f - T_2) = 0.$$

On déduit la capacité thermique inconnue c_s .

G. Principaux travaux et transferts thermiques

G.1. Évolution isochore

Définition 9

Une évolution **isochore** est une évolution à volume constant²⁴.

Dans ces conditions :

$$dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$$

⇒

$$W = 0.$$

24. Une évolution isochore est représentée par un segment parallèle à l'axe des ordonnées en coordonnées de Clapeyron.

Le premier principe conduit à $dU = \delta Q$. Si le gaz est parfait :

$$dU = \delta Q = C_V \cdot dT$$

que l'on intègre en : $\Delta U = Q = C_V \cdot \Delta T$.

Propriété 14

Lors d'une évolution isochore : $W = 0$.

Si de plus le gaz est parfait : $\Delta U = Q = C_V \cdot \Delta T$.

G.2. Évolution isobare

Définition 10

Une évolution **isobare** est une évolution à pression constante²⁵.

Lors de l'évolution d'un état initial de volume V_A à un état final de volume V_B :

$$\delta W = -p \cdot dV \Rightarrow W = -p \cdot (V_B - V_A).$$

Propriété 15

Lors d'une évolution isobare d'un état initial de volume V_A à un état final de volume V_B :

$$W = -p \cdot (V_B - V_A).$$

Le transfert thermique se déduit du premier principe $Q = \Delta U - W$, après avoir calculé la variation d'énergie interne ou à partir de la variation d'enthalpie $Q = Q_p = \Delta H$.

G.3. Évolution isotherme d'un gaz parfait

Définition 11

Une évolution **isotherme** est une évolution à température constante.

Pression et volume dans l'état A et dans l'état B sont liés par la loi de Mariotte :

$$p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B.$$

Si l'évolution est isotherme et quasi statique :

$$p \cdot V = p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B.$$

La courbe représentant une telle évolution est une branche d'hyperbole en coordonnées de Clapeyron.

Le travail élémentaire reçu s'écrit : $\delta W = -p \cdot dV$ si l'évolution est quasi statique.

Dans le cas d'un gaz parfait : $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

$$\Rightarrow \delta W = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}.$$

Le travail reçu par un gaz parfait est donc :

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right).$$

25. Une évolution isobare quasi statique est représentée par un segment parallèle à l'axe des abscisses en coordonnées de Clapeyron.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température donc $\Delta U = 0$. L'application du premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U = W + Q = 0, \text{ d'où :}$$

$$Q = -W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right).$$

Propriété 16

Lors d'une évolution isotherme d'un état initial (V_A, p_A) à un état final (V_B, p_B) , un gaz parfait reçoit un travail W et un transfert thermique Q :

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

$$Q = -W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right).$$

Application 4 Détente isotherme d'un gaz parfait

Une mole de gaz parfait se détend de l'état A ($p_A = 6 \text{ bar}$, $V_A = 4 \text{ L}$) à l'état B ($p_B = 1 \text{ bar}$, V_B) suivant une évolution quasi statique isotherme. Déterminer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz.

Solution

Le travail reçu par le gaz s'exprime sous la forme :

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right).$$

Le facteur $n \cdot R \cdot T$ peut être déterminé en calculant au préalable la température, mais il est préférable de considérer que $n \cdot R \cdot T = p_A \cdot V_A$.

$$\text{On déduit : } W = p_A \cdot V_A \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) = 6 \cdot 10^5 \times 4 \cdot 10^{-3} \times \ln\left(\frac{1}{6}\right) = -4,3 \text{ kJ} = -Q.$$

Le travail, négatif, est effectivement fourni à l'extérieur.

G.4. Évolution adiabatique du gaz parfait

G.4.1 - Loi de Laplace

Définition 12

Une évolution **adiabatique** est telle que $Q = 0$ (ou $\delta Q = 0$).

En utilisant le premier principe de la thermodynamique, il vient :

$$\delta Q = dU - \delta W = 0.$$

- Si l'évolution est réversible (ou quasi statique) : $\delta W = -p \cdot dV$.

- Si, de plus, le gaz est parfait :

$$dU = C_V \cdot dT = n \cdot C_{V_m} \cdot dT = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT \quad \text{et} \quad \delta W = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}.$$

On déduit :

$$\delta Q = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT + p \cdot dV = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT + n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0.$$

Par intégration : $\ln T + (\gamma - 1) \cdot \ln V = \text{Constante}$

ou d'une autre façon :

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{Constante.}$$

La loi des gaz parfaits $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ entraîne :

$$\ln p + \ln V = \ln(n \cdot R) + \ln T$$

et en différenciant :

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

En comparant avec la forme différentielle précédente de la loi de Laplace

$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$, on déduit deux autres expressions en variables p et V et en variables p et T :

$$\frac{dp}{p} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow p \cdot V^\gamma = \text{Constante}$$

$$\gamma \cdot \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \cdot \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = \text{Constante.}$$

Propriété 17

Lors d'une évolution adiabatique quasi statique, un gaz parfait suit les **lois de Laplace** ²⁶ :

- en variables T et V : $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{Constante}$;
- en variables p et T : $p \cdot V^\gamma = \text{Constante}$;
- en variables p et V : $T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = \text{Constante}$.

26. Attention, les lois de Laplace s'appliquent seulement aux évolutions réversibles (ou seulement quasi statiques) d'un gaz parfait.

G.4.2 - Travail reçu par un gaz parfait

Comme $\delta Q = 0$, le premier principe implique $dU = \delta W$, et pour un gaz parfait :

$$dU = \delta W = C_V \cdot dT = n \cdot C_{V_m} \cdot dT = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT.$$

Entre deux états A et B :

$$\Delta U = W = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A) = \frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{\gamma - 1}.$$

Cette relation est démontrée quelle que soit la nature de l'évolution, réversible ou non.

G.4.3 - Comparaison des courbes représentatives

• La pente d'une courbe représentant une évolution isotherme est

$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ en coordonnées de Clapeyron. Dans le cas d'un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}.$$

• La pente d'une courbe représentant une évolution adiabatique peut s'écrire

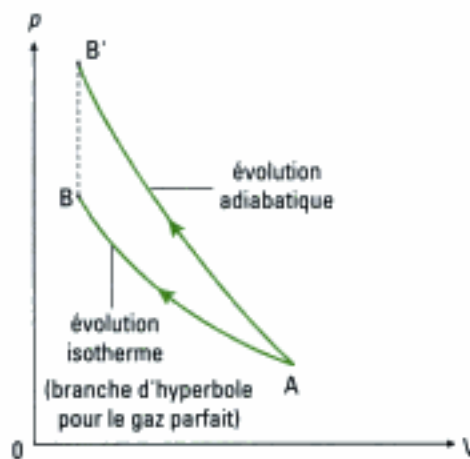
$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q$. Pour une adiabatique quasi statique, $p \cdot V^\gamma = k = \text{Constante}$, d'où :

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d(k \cdot V^{-\gamma})}{dV} = -\gamma \cdot k \cdot V^{-(\gamma+1)} = -\gamma \cdot p \cdot V^\gamma \cdot V^{-(\gamma+1)} = -\gamma \cdot \frac{p}{V}.$$

Les deux courbes représentatives ont des pentes négatives en coordonnées de Clapeyron. Le coefficient γ étant supérieur à 1, la pente de l'adiabatique est supérieure à la pente de l'isotherme (en valeur absolue) en un point donné du diagramme de Clapeyron (fig. 9).

Figure 9

Comparaison des courbes représentatives d'une évolution isotherme AB et d'une évolution adiabatique AB'.



Application 5 Détentes adiabatique et isotherme

On considère un gaz parfait diatomique pour lequel $\gamma = 1,4$. À partir d'un même état initial A ($p_A = 10$ bar, $V_A = 1$ L), on laisse ce gaz se détendre suivant deux évolutions quasi statiques, l'une isotherme, l'autre adiabatique, jusqu'à un volume $V_B = 10$ L.

Comparer les pressions obtenues à l'état final dans chaque cas.

Solution

- Dans le cas d'une évolution isotherme : $p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B \Rightarrow p_B = p_A \cdot \frac{V_A}{V_B}$

$$p_B = 10 \times \frac{1}{10} = 1 \text{ bar.}$$

- Dans le cas d'une évolution adiabatique : $p_A \cdot V_A^\gamma = p_B \cdot V_B^\gamma \Rightarrow p_B = p_A \cdot \frac{V_A^\gamma}{V_B^\gamma}$

$$p_B = 10 \times \left(\frac{1}{10}\right)^{1,4} = 0,4 \text{ bar.}$$

La pression finale est plus faible à la suite de la détente adiabatique, ce qui vérifie la position des courbes représentatives des deux évolutions sur le diagramme de Clapeyron.

Application 6 Formule de Reech

On définit dans le cas d'une évolution réversible un coefficient de compressibilité adiabatique par

$\chi_Q = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Q$. Exprimer en fonction de γ le rapport du coefficient de compressibilité adiabatique

et du coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ pour un gaz parfait. La

relation obtenue est la formule de Reech.

Solution

Le rapport des deux coefficients thermoélastiques s'écrit :

$$\frac{\chi_Q}{\chi_T} = \frac{-\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Q}{-\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Q}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q} = \frac{1}{\gamma} \Rightarrow \boxed{\chi_T = \gamma \cdot \chi_Q}$$

L'essentiel

✓ Différentes évolutions

- Lorsqu'un système passe d'un état d'équilibre à un autre, il subit une évolution qui peut être :
 - **irréversible**, les états intermédiaires et les variables d'état n'étant alors pas définis ;
 - **quasi statique** lorsque le système peut être considéré comme étant à l'équilibre à toute étape de la transformation.
- Une évolution quasi statique peut de plus être **réversible** : le système peut alors revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires.

✓ Premier principe

- Les principaux modes d'échange d'énergie sont le **travail W** et le **transfert thermique Q**. Ils s'expriment en joules et ne sont pas des fonctions d'état : leurs valeurs dépendent de la nature de l'évolution. Les travaux et transferts thermiques élémentaires se notent respectivement δW et δQ .
- Le **premier principe** de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie : lors d'une évolution, la variation de l'énergie totale E du système est égale à la somme des travaux et transferts thermiques reçus par le système :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q.$$

En négligeant la variation d'énergie mécanique ΔE_m , ce principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$ et si l'évolution subie par le système est infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$.

- La détente de Joule Gay-Lussac (détente dans le vide) s'effectue à énergie interne constante.

✓ Énergie interne d'un gaz parfait

- Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, soit :

$$dU = C_V \cdot dT \text{ et en intégrant, } \Delta U = C_V \cdot \Delta T$$

où C_V est la capacité thermique à volume constant, exprimée en $J \cdot K^{-1}$.

✓ Travail des forces de pression

- Soit un gaz soumis à une pression p_{ext} sur une surface S. Lors d'un déplacement élémentaire dx de S, le travail élémentaire reçu par ce gaz de la part des forces de pression s'écrit :

$$\delta W = -p_{ext} \cdot S \cdot dx = -p_{ext} \cdot dV$$

où dV est la variation de volume du gaz.

- Si la transformation est réversible ou quasi statique, la pression extérieure est égale à la pression p du gaz supposée uniforme : $p_{ext} = p$, d'où : $\delta W = -p \cdot dV$. Lors d'une évolution réversible ou quasi statique d'un gaz entre deux états d'équilibre A et B de volumes respectifs V_A et V_B , alors le travail reçu par le gaz est :

$$W = -\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV.$$

L'intégrale $-\int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV$ est la mesure de l'aire sous la courbe représentative $p(V)$.

- Le travail reçu par un système au cours d'un cycle est :
 - négatif pour un cycle décrit dans le sens des aiguilles d'une montre ;
 - positif pour un cycle décrit dans le sens trigonométrique.

✓ Enthalpie d'un système

- La grandeur $H = U + p \cdot V$ est appelée enthalpie du système. Elle s'exprime en joule (J).
- L'enthalpie est une fonction d'état telle que :

$$dH = \delta Q_p, \text{ ou, sous forme intégrée, } \Delta H = Q_p.$$

- La **détente de Joule Thomson** est une détente lente, on dit aussi « détente freinée », à travers une paroi poreuse ou un étranglement à enthalpie constante.

L'étude de la détente de Joule Thomson montre que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On déduit, pour un gaz parfait :

$$dH = C_p \cdot dT \text{ et, en intégrant, } \Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

où C_p est la capacité thermique à pression constante, exprimée en $J \cdot K^{-1}$.

✓ Capacités thermiques

- Les capacités thermiques d'un gaz parfait sont liées par la **relation de Mayer** :

$$C_p - C_v = n \cdot R \text{ ou, en utilisant les capacités thermiques molaires, } C_{p_m} - C_{v_m} = R.$$

- On définit usuellement le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, rapport des capacités thermiques (ou des capacités thermiques molaires). En utilisant la relation de Mayer, on déduit :

$$C_v = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{v_m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$
$$C_p = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{p_m} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}.$$

- Dans le cas de solides et de liquides, les capacités thermiques sont similaires : $C_p \sim C_v$. En notant C la valeur commune aux deux capacités thermiques, on a :

$$dU = dH = C \cdot dT.$$

✓ Échange d'énergie pour différents types d'évolution

- Une évolution **isochore** est une évolution à volume constant. Pour une telle évolution du gaz parfait :

$$W = 0 \text{ et } \Delta U = Q = C_v \cdot \Delta T.$$

- Une évolution **isobare** est une évolution à pression constante. Entre deux états A et B :

$$W = -p \cdot (V_B - V_A).$$

- Une évolution **isotherme** est une évolution à température constante. Le travail et le transfert thermique reçus s'écrivent :

$$W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$
$$Q = -W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right).$$

- Une évolution **adiabatique** est telle que $Q = 0$.

Les lois de Laplace s'appliquent à une évolution adiabatique quasi statique d'un gaz parfait :

- en variables T et V , $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{Constante}$;
- en variables p et V , $p \cdot V^\gamma = \text{Constante}$;
- en variables T et p , $T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = \text{Constante}$.

Le travail reçu par un gaz parfait lors d'une évolution adiabatique, réversible ou non, entre deux états A et B, s'écrit :

$$\Delta U = W = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A) = \frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{\gamma - 1}.$$

- La pente d'une adiabatique est supérieure à la pente d'une isotherme (en valeur absolue) en un point donné du diagramme de Clapeyron.

Mise en œuvre

Méthode

Comment calculer le travail et le transfert thermique reçus par un gaz à partir d'une représentation en coordonnées de Clapeyron ?

On envisage la représentation d'une série de transformations d'un gaz parfait en coordonnées de Clapeyron. Les coordonnées de quelques états d'équilibre sont connues. On se propose de calculer le travail et le transfert thermique reçus par ce gaz lors des différentes évolutions.

→ Savoir faire

- 1 Représenter le cycle si le schéma n'est pas donné dans l'énoncé.
- 2 Faire le bilan des données utiles et non fournies dans l'énoncé :
 - les paramètres d'état p, V et T ;
 - les coefficients calorimétriques C_p ou C_v .
- 3 Exprimer puis calculer ces différentes données :
 - en calculant C_p ou C_v à partir du coefficient γ ;
 - en utilisant la loi de Mariotte $p \cdot V = \text{constante}$ pour une évolution isotherme et les lois de Laplace pour une évolution adiabatique, quasi statique d'un gaz parfait.
- 4 Exprimer $\delta W, dU, \delta Q$ lors des évolutions proposées, isochore, isobare, isotherme ou adiabatique.
Intégrer les expressions différentielles précédentes pour aboutir aux résultats demandés.
Pour un gaz parfait, penser aux relations : $dU = \delta Q_v = C_v \cdot dT$ et $dH = \delta Q_p = C_p \cdot dT$ qui permettent de calculer facilement les transferts thermiques à volume et à pression constants.

→ Application

On considère le cycle suivant décrit par une mole de gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,4$:

- une compression isotherme, quasi statique, de la pression $p_A = 0,50$ bar à la pression $p_B = 2,00$ bar, à la température $T = 1000$ K ;
- une détente isochore, de la pression p_B à la pression $p_C = p_A$, amenant le gaz à la température T' ;
- une évolution isobare, ramenant le gaz à la température T .

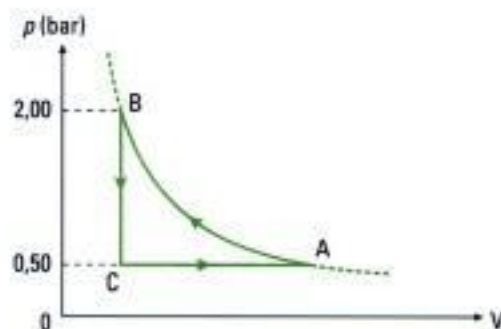
Calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergie interne et d'enthalpie pour les diverses évolutions. Commenter le signe du travail total reçu.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

- 1 La représentation du cycle est la suivante :

L'évolution AB, isotherme, est une branche d'hyperbole pour un gaz parfait.



- Pour un gaz parfait, $dU = C_V \cdot dT$ et $dH = C_p \cdot dT$. Il nous faut donc connaître les coefficients thermiques C_p et C_V .

De plus, il est indispensable de connaître les volumes V_A et V_B ainsi que la température $T_C = T'$.

- Les capacités calorimétriques s'expriment en fonction du coefficient γ :

$$\begin{cases} C_V = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_p = \frac{\gamma \cdot n \cdot R}{\gamma - 1} = \gamma \cdot C_V = 1,4 \times 20,8 = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{cases}$$



Ne pas oublier que :

- $\frac{R}{\gamma - 1}$ et $\frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$ représentent des capacités thermiques molaires ;
- ces égalités (dédites de la relation de Mayer) ne s'appliquent qu'aux gaz parfaits (cf. F1 du cours).

Le volume V_A s'obtient à partir de la loi des gaz parfaits.

À la température $T = 1000 \text{ K}$, $V_A = \frac{n \cdot R \cdot T}{p_A} = \frac{1 \times 8,32 \times 1000}{0,5 \cdot 10^5} = 0,166 \text{ m}^3 = 166 \text{ L}$.



Bien exprimer p en pascals et V en mètres cubes.

L'évolution AB étant isotherme, on détermine V_B à partir de la loi de Mariotte. Il vient :

$$p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B \Rightarrow V_B = \frac{p_A \cdot V_A}{p_B}$$

$$V_B = \frac{0,50 \cdot 10^5 \times 166}{2,00 \cdot 10^5} = 41,6 \text{ L}.$$

On déduit finalement T_C avec la loi des gaz parfaits.

Au point C :

$$\left. \begin{array}{l} V_C = V_B = 41,6 \text{ L} \\ p_C = p_A = 0,5 \text{ bar} \end{array} \right\} \Rightarrow T_C = T' = \frac{p_C \cdot V_C}{n \cdot R} = \frac{0,5 \cdot 10^5 \times 41,6 \cdot 10^{-3}}{1 \times 8,32} = 250 \text{ K}.$$

- Il est alors possible de déterminer les grandeurs demandées pour chaque évolution.

• Évolution AB isotherme

– Pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température :

$$\Delta U_A^B = 0 \text{ et } \Delta H_A^B = 0.$$

– Le travail reçu s'écrit : $W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = - \int_{V_A}^{V_B} n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$

$$W_{AB} = -n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_A}{V_B} = -1 \times 8,32 \times 1000 \ln \frac{41,6}{166}$$

$$W_{AB} = +11,5 \cdot 10^3 \text{ J} = 11,5 \text{ kJ}.$$

– En utilisant le premier principe : $Q_{AB} = \Delta U_A^B - W_{AB} = -11,5 \text{ kJ}$.

• Évolution BC isochore

– Pour une évolution isochore, $W_{BC} = 0$. L'application du premier principe entraîne :

$$\Delta U_B^C = Q_{BC}.$$

– On déduit : $\Delta U_B^C = Q_{BC} = C_V \cdot (T_C - T_B) = 20,8 \times (250 - 1000)$

$$\Delta U_B^C = -15,6 \cdot 10^3 \text{ J} = -15,6 \text{ kJ}.$$

- La variation d'enthalpie se calcule par $dH = C_p \cdot dT$ (pour un gaz parfait), d'où :

$$\begin{aligned}\Delta H_B^C &= C_p \cdot (T_C - T_B) = +29,1 \times (250 - 1000) \\ \Delta H_B^C &= -21,8 \cdot 10^3 \text{ J} = -21,8 \text{ kJ.}\end{aligned}$$

• Évolution CA isobare

- L'expression $\delta W = -p \cdot dV$ s'intègre aisément à pression constante :

$$\begin{aligned}W_{CA} &= -p_A \cdot (V_A - V_C) = -0,5 \cdot 10^5 \times (166 - 41,6) \cdot 10^{-3} \\ W_{CA} &= -6,2 \cdot 10^3 \text{ J} = -6,2 \text{ kJ.}\end{aligned}$$



Ne pas oublier d'exprimer p en pascals et V en mètres cubes.

- Pour un gaz parfait : $\Delta U_C^A = C_V \cdot (T_A - T_C) = 20,8 \times (1000 - 250)$

$$\Delta U_C^A = +15,6 \cdot 10^3 \text{ J} = 15,6 \text{ kJ.}$$

- À pression constante, il est plus facile d'obtenir le transfert thermique Q_{CA} par la relation $Q_{CA} = Q_p = \Delta H_C^A$, même si la relation $Q = \Delta U - W$ est toujours valable. Il vient :

$$\begin{aligned}Q_{CA} &= \Delta H_C^A = C_p \cdot (T_A - T_C) = 29,1 \times (1000 - 250) \\ Q_{CA} &= +21,8 \cdot 10^3 \text{ J} = +21,8 \text{ kJ.}\end{aligned}$$

• Bilan pour le cycle

- U et H sont des fonctions d'état, leur variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour un cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{cycle}} = 0.$$

Le travail reçu par le gaz lors du cycle est :

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = +11,5 + 0 - 6,2 = +5,3 \text{ kJ.}$$

Le travail, positif, indique que le système reçoit effectivement du travail. C'est un cycle récepteur ou résistant.



La nature du cycle et le signe de W_{cycle} auraient pu être prévus, le cycle étant décrit dans le sens trigonométrique.

Exercices

Donnée numérique utile pour les applications numériques :
constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q.C.M.

Ex. 1

On considère une compression adiabatique d'un gaz parfait d'un état initial A à un état final B.

- 1) La relation $p \cdot V^\gamma = \text{Constante}$ s'applique toujours à une telle évolution.
- 2) La variation d'énergie interne du gaz est égale au travail qu'il reçoit.
- 3) Le travail reçu par le gaz peut s'exprimer sous la forme :
$$\frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{\gamma - 1}$$
- 4) La température ne varie pas au cours de l'évolution.
- 5) La courbe représentative de l'évolution est nécessairement une branche d'hyperbole en coordonnées de Clapeyron.

Ex. 2

- 1) Le transfert thermique reçu par un gaz à pression constante est égal à la variation d'enthalpie du gaz.
- 2) La détente de Joule Gay-Lussac s'effectue toujours à température constante.
- 3) Lors d'une compression, le volume diminue dans tous les cas.
- 4) Une évolution adiabatique peut s'effectuer à température constante.
- 5) Le travail reçu par un système lors d'une compression isotherme, quasi statique est positif.

Niveau 1

Ex. 3 Compression adiabatique d'un gaz parfait

On comprime de manière adiabatique, quasi statique une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$), de 1 bar à 10 bar.

Le volume initial a pour valeur $V_1 = 5 \text{ L}$.

- 1) Déterminer le volume final V_2 et la température finale T_2 .
- 2) Déterminer le travail reçu par le gaz lors de cette compression.

Ex. 4 Compression isotherme d'un gaz parfait

On comprime de manière réversible une masse $m = 8 \text{ g}$ d'argon ($M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), supposé être un gaz parfait monoatomique, de la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$ à la pression $p_2 = 10 \text{ bar}$, à la température constante $T = 298 \text{ K}$.

- 1) Calculer les volumes V_1 et V_2 d'argon respectivement à l'état initial et à l'état final.
 - 2) Exprimer puis calculer numériquement le travail W et le transfert thermique Q reçus par le gaz lors de cette compression.
- Discuter le signe de W .

Ex. 5 Compression isotherme d'un gaz de Van der Waals

On comprime de façon isotherme et réversible une mole de gaz d'un volume V_1 à un volume V_2 . L'équation d'état de Van der Waals s'applique à cette mole de gaz :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T.$$

Exprimer le travail reçu par le gaz lors de cette compression.

Ex. 6 Calorimétrie pratique

On veut remplir une baignoire de 100 litres d'eau à 32°C . On dispose pour cela de deux sources, l'une d'eau froide à 18°C , l'autre d'eau chaude à 60°C .

Si on néglige la capacité thermique de la baignoire et les diverses pertes thermiques, quel volume doit-on prélever à chacune des deux sources ?

Donnée : masse volumique de l'eau $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ex. 7 Échanges thermiques dans un calorimètre

Un calorimètre de capacité calorifique $C_{\text{cal}} = 209 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ contient une masse d'eau $m = 300 \text{ g}$ à la température $\theta = 18^\circ\text{C}$ en équilibre thermique avec le vase intérieur. On introduit alors les masses :

- $m_1 = 50 \text{ g}$ de cuivre à $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$,
- $m_2 = 30 \text{ g}$ de plomb à $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$,
- $m_3 = 80 \text{ g}$ de fer à $\theta_3 = 50^\circ\text{C}$.

Quelle est la température finale θ_f d'équilibre ?

Données :

capacités thermiques massiques

$$c_{\text{pb}} = 129,5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$c_{\text{fc}} = 452 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

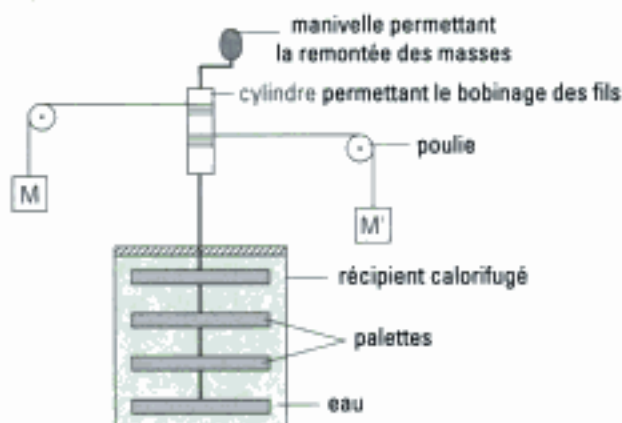
$$c_{\text{cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ex. 8 Expérience de Joule

L'expérience de Joule est représentée ci-après.

Lorsque les masses M et M' descendent, la rotation des palettes entraîne une élévation de la température de l'eau du calorimètre.



Déterminer la variation de température obtenue lorsque les deux masses M et M' , de même valeur $0,5 \text{ kg}$, descendent d'une hauteur $h = 1 \text{ m}$. Peut-on tirer une conclusion d'une telle expérience mise en œuvre une seule fois ?

On néglige les dissipations énergétiques au niveau des axes de rotation et à travers les parois du calorimètre.

Données :

- capacité thermique du calorimètre $C_{\text{cal}} = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;
- masse d'eau dans le calorimètre $m = 2 \text{ kg}$;
- capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Niveau 2

Ex. 9 Comparaison d'évolutions entre deux états

Un récipient de volume $V_A = 5 \text{ L}$ fermé par un piston contient $n = 0,5 \text{ mol}$ de gaz parfait, initialement à la température $T_A = 287 \text{ K}$. On porte de façon quasi statique le volume du gaz à une valeur $V_B = 20 \text{ L}$, à la température $T_B = 350 \text{ K}$. On donne pour ce gaz le coefficient $\gamma = 1,4$.

Le passage de l'état A à l'état B s'effectue de deux manières différentes :

- (1) chauffage isochore de 287 K à 350 K puis détente isotherme de V_A à V_B à la température 350 K ;
- (2) détente isotherme de V_A à V_B à la température 287 K puis chauffage isochore de 287 K à 350 K .

1) Représenter les deux évolutions précédentes en coordonnées de Clapeyron.

2) Exprimer puis calculer le travail W_1 et le transfert thermique Q_1 reçus par le gaz ainsi que la variation d'énergie interne ΔU_1 du gaz lors du premier « trajet ».

3) Exprimer puis calculer le travail W_2 et le transfert thermique Q_2 reçus par le gaz ainsi que la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz lors du second « trajet ».

4) Comparer les deux possibilités d'évolution de A à B.

Ex. 10 Succession d'évolutions isotherme et adiabatique

Une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) est à la température $\theta = 20^\circ \text{C}$ sous la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$. On comprime ce gaz de façon isotherme, quasi statique, jusqu'à une pression $p_2 = 50 \text{ bar}$ puis on ramène le gaz à la pression p_1 par une détente adiabatique, quasi statique.

1) Représenter ces deux évolutions en coordonnées de Clapeyron.

2) Calculer la température T' après les deux évolutions.

3) Exprimer le travail total W reçu par le gaz pour les deux évolutions.

Ex. 11 Étude d'un cycle résistant

Une mole de gaz parfait monoatomique ($\gamma = \frac{5}{3}$) subit successivement les évolutions quasi statiques suivantes :

- une compression adiabatique de l'état A ($T_A = 300 \text{ K}$) à l'état B ($T_B = 360 \text{ K}$),
- une évolution isobare amenant à l'état C tel que $T_C = T_A = 300 \text{ K}$,
- une détente isotherme ramenant à l'état A.

1) Représenter les diverses évolutions en coordonnées de Clapeyron.

2) Exprimer puis calculer les grandeurs W , Q , ΔU pour les évolutions AB, BC et CA, et pour l'ensemble du cycle obtenu. Discuter le signe de W_{cycle} .

Ex. 12 Étude d'un cycle moteur

On considère le cycle suivant décrit par deux moles de gaz parfait ($\gamma = 1,4$) :

- une compression isotherme, quasi statique, de A à B de la pression $p_A = 1 \text{ bar}$ à la pression p_B , à la température $T_A = T_B = 298 \text{ K}$;
- un échauffement isobare, quasi statique, de B à C jusqu'à la température $T_C = 400 \text{ K}$;
- une évolution de C à A par une détente adiabatique, quasi statique.

1) Représenter le cycle en coordonnées de Clapeyron.

2) Déterminer les coordonnées des points A, B et C dans ce diagramme.

3) Exprimer puis calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz lors des différentes transformations.

Ex. 13 Évolutions réversible et irréversible

Un récipient cylindrique fermé par un piston de masse négligeable contient de l'air, supposé être un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$). Les parois et le piston sont parfaitement calorifugés. Dans l'état initial, le volume d'air contenu dans le cylindre est $V = 5 \text{ L}$, la température est ($T = 298 \text{ K}$) et la pression est $p = 1 \text{ bar}$.

1) On comprime l'air contenu dans le récipient de manière adiabatique, quasi statique, jusqu'à la pression $p' = 10 \text{ bar}$. Déterminer le volume V' et la température T' à l'état final.

2) À partir du même état initial qu'à la question précédente, on amène la pression brusquement à la valeur $p'' = p' = 10 \text{ bar}$, en posant une masse M sur le piston. Déterminer le volume V'' et la température T'' à l'état final.

Ex. 14 Calorimétrie

1) Un calorimètre en équilibre thermique contient une masse d'eau $m_1 = 300 \text{ g}$ à la température $\theta_1 = 15^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 250 \text{ g}$ d'eau à la température $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$. La température finale du mélange, lorsque l'équilibre thermique est atteint, est $\theta_f = 64^\circ\text{C}$. Calculer la capacité thermique du calorimètre.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2) Dans le même calorimètre contenant une masse d'eau $m_1 = 300 \text{ g}$ à la température $\theta_1 = 15^\circ\text{C}$, on ajoute maintenant un bloc de cuivre de masse $m_3 = 295 \text{ g}$ préalablement porté à la température $\theta_3 = 80^\circ\text{C}$. La température finale est $\theta' = 16,7^\circ\text{C}$.

Calculer la capacité thermique du cuivre.

Niveau 3

Ex. 15 Détentes dans le vide

On envisage deux possibilités de détente dans le vide à partir de deux récipients de même volume $V = 12 \text{ L}$, pouvant communiquer par un tube fin de volume négligeable muni d'un robinet.

Initialement, le récipient A contient une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) à la pression p et à la température $T = 300 \text{ K}$, et le récipient B est vide. Les deux récipients sont parfaitement calorifugés.

1) On ouvre le robinet et on attend l'état d'équilibre thermodynamique : on laisse notamment aux échanges thermiques entre les différentes fractions de gaz le temps de s'effectuer.

Déterminer les températures T_A et T_B et les pressions p_A et p_B à l'équilibre.

2) On ouvre le robinet. Dès que la pression finale est identique dans les deux récipients, on ferme le robinet sans possibilité d'échange thermique entre les deux fractions de gaz.

Déterminer les nouvelles températures T_A' et T_B' et les nouvelles pressions p_A' et p_B' à l'équilibre. On admettra que la fraction de gaz restant dans le récipient A subit une évolution adiabatique, quasi statique.

Ex. 16 Équilibre mécanique entre deux gaz

Un récipient parfaitement calorifugé est séparé en deux parties par une cloison mobile, également calorifugée, initialement bloquée. La partie A, de volume initial $V_A = 1 \text{ L}$ contient $0,3$ mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) à la température $T_A = 293 \text{ K}$, et la partie B, de volume initial $V_B = 2 \text{ L}$, $0,1$ mole du même gaz parfait diatomique à la température $T_B = T_A$.

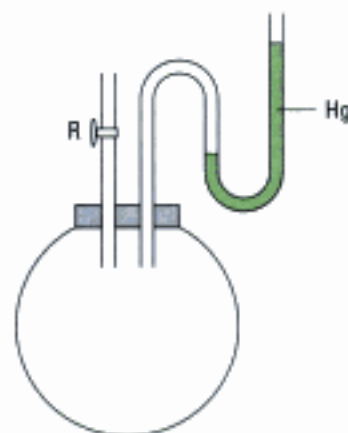
1) Déterminer les pressions initiales dans chacun des deux compartiments.

2) On libère la paroi mobile. Calculer la pression finale dans les deux compartiments, les températures finales et les volumes correspondants.

On admettra que les déplacements de la cloison sont quasi statiques.

Ex. 17 Expérience de Clément et Desormes

Un récipient de volume V est rempli d'un gaz supposé parfait et relié à un manomètre (voir le schéma ci-dessous). Le récipient est muni d'un robinet permettant l'ouverture vers l'atmosphère.



Expérience de Clément et Desormes.

Le gaz est à la même température T que l'extérieur et la pression initiale p_1 du gaz est légèrement supérieure à la pression atmosphérique p_0 . Soit h_1 la dénivellation du manomètre correspondant à la pression p_1 .

Le robinet est ouvert brièvement puis refermé aussitôt. Un nouvel état d'équilibre s'établit alors, caractérisé par la pression et la dénivellation h_2 .

1) Représenter en coordonnées de Clapeyron les deux étapes de l'évolution entre l'état initial et l'état final.

2) Exprimer le coefficient γ caractéristique de ce gaz en fonction de p_0 , p_1 et p_2 puis de h_1 et h_2 . Les surpressions par rapport à la pression atmosphérique étant faibles, on assimilera les courbes représentatives des évolutions à des segments de droites.

Ex. 18 Évolutions irréversibles

Un volume d'air $V_1 = 2,00$ L est enfermé dans un cylindre vertical, fermé par un piston de surface $S = 20$ cm² et de masse négligeable. Le piston peut se déplacer verticalement sans frottement à l'intérieur du cylindre. L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) et se trouve initialement à la température $T_1 = 298,0$ K sous la pression $p_1 = 1,013$ bar.

1) On pose sur le piston une masse $M = 1$ kg.

Le piston descend brusquement puis se stabilise. La compression, rapide est supposée adiabatique.

Calculer la pression p_2 , la température T_2 et le volume V_2 du gaz à la fin de cette compression.

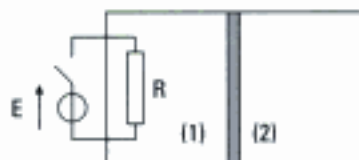
2) À la suite d'échanges thermiques à travers les parois du cylindre, le gaz revient lentement à la température $T_3 = T_1$. Déterminer la pression finale p_3 et le volume final V_3 du gaz.

Donnée : l'accélération de la pesanteur
 $g = 9,81$ m · s⁻².

Ex. 19 Apport extérieur d'énergie électrique

Un récipient de volume $2V$, parfaitement calorifugé est partagé en deux compartiments (1) et (2) par un piston mobile sans frottement, également calorifugé. Chaque compartiment contient n moles d'un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) qui occupe initialement un volume $V = 2$ L sous la pression $p = 1$ bar, à la température $T = 300$ K. Dans le compartiment (1), un conducteur ohmique de résistance R peut fournir un transfert thermique Q_1 par effet Joule.

On fait passer un courant d'intensité I dans la résistance R jusqu'à ce que la pression p_1 du compartiment (1) soit égale à $2p$. Le chauffage est suffisamment lent pour considérer les évolutions comme quasi statiques.



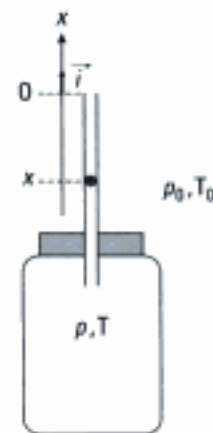
1) Déterminer les volumes et températures V_1, T_1, T_2, V_2 à la fin de l'évolution.

2) Exprimer puis calculer numériquement les travaux W_1 et W_2 reçus par les deux gaz, le transfert thermique Q_2 reçu par le gaz dans le compartiment (2), ainsi que les variations d'énergie interne ΔU_1 et ΔU_2 de chacun des deux gaz.

3) Calculer le transfert thermique Q fourni par le conducteur ohmique.

Ex. 20 Expérience de Rüchardt

La méthode de Rüchardt permet de déterminer γ en étudiant le mouvement d'une bille dans un tube en verre. La bille métallique, de diamètre très voisin de celui du tube se comporte comme un piston étanche. On néglige les frottements.



Expérience de Rüchardt.

Lorsqu'on lâche la bille dans le tube de section s , on observe des oscillations autour d'une position d'équilibre. La méthode consiste à mesurer la période d'oscillation θ du mouvement de la bille.

On note V_0 le volume de gaz lorsque $x = 0$ et on note respectivement p_0 et T_0 la pression et la température extérieures.

1) En appliquant la relation fondamentale de la dynamique à la bille, établir l'équation de son mouvement. Préciser, en particulier, la pression à l'équilibre.

2) D'un point de vue thermodynamique, le phénomène est considéré comme pratiquement quasi statique et adiabatique. L'air contenu dans la bouteille est assimilé à un gaz parfait.

Déterminer $\frac{dp}{dV}$ au voisinage de l'état (p_0, V_0) .

3) Les écarts de pression et de volume étant faibles, on approxime dV par $V - V_0 = s \cdot x$ et dp par $p - p_0$.

En déduire $p - p_0$ en fonction de x .

4) En déduire l'équation différentielle du mouvement vertical de la bille.

5) Déterminer l'expression de la période θ du signal et en déduire l'expression du coefficient γ .

Indications

Ex. 6

Utiliser la conservation de la masse.

Ex. 9

Décomposer les deux évolutions en deux étapes.

Ex. 15

1) À l'équilibre mécanique, les pressions sont égales ; à l'équilibre thermique, les températures sont égales.

2) Une des fractions de gaz subit une évolution irréversible et on ne peut lui appliquer les lois de Laplace.

Ex. 16

Les déplacements de la cloison étant supposés quasi statiques, les lois de Laplace sont utilisables dans chaque compartiment.

Ex. 17

1) La première étape peut être considérée comme adiabatique, la deuxième comme isochore

2) Pour de faibles variations, on admettra que :

$\frac{dp}{dV} = \frac{\Delta p}{\Delta V}$ et on assimile les branches de courbe à des segments de droite.

Ex. 18

1) On ne peut utiliser les lois de Laplace (évolution irréversible) : calculer séparément W et ΔU pour accéder aux variables d'état.

Ex. 19

1) Seul le compartiment (2) subit une évolution quasi statique et adiabatique. Utiliser l'équilibre mécanique et la conservation du volume total pour accéder à T_1 .

Ex. 20

2) Au voisinage de (p_0, V_0) ,

$$\frac{p}{V} = \frac{p_0}{V_0}$$

dans le calcul de $\frac{dp}{dV}$.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

- 1) Faux. Cette relation ne peut s'appliquer que si l'évolution est quasi statique.
- 2) Vrai, suite à l'application du premier principe $W = \Delta U$ puisque $Q = 0$.
- 3) Vrai. L'expression $\frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{\gamma - 1}$ est toujours valable quelle que soit la nature de l'évolution.
- 4) Faux. Une évolution adiabatique implique l'absence d'échanges thermiques, il y a en revanche une variation de la température.
- 5) Faux. Seule une évolution isotherme d'un gaz parfait est représentée par une branche d'hyperbole en coordonnées de Clapeyron.

Exercice 2

- 1) Vrai, à pression constante : $\Delta H = Q_p$.
- 2) Faux. La détente de Joule Gay-Lussac ne s'effectue à température constante que pour les gaz qui vérifient la première loi de Joule, en particulier les gaz parfaits.
- 3) Faux. En général, si p augmente, V diminue, que l'évolution soit isotherme ou adiabatique. Cependant, pour une évolution isochore, la pression varie mais le volume reste constant.
- 4) Faux. La température varie lors d'une évolution adiabatique.
- 5) Vrai. Lors d'une compression, le travail reçu par le système est effectivement positif.

Niveau 1

Exercice 3

- 1) La compression adiabatique est quasi statique d'où : $p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma$ pour un gaz parfait.

On déduit :

$$V_2 = V_1 \cdot \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 5 \times \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1}{1,4}} = 0,96 \text{ L.}$$



Les lois de Laplace ne s'appliquent qu'à une évolution quasi statique ou réversible d'un gaz parfait.

La loi des gaz parfaits permet d'écrire :

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{10 \cdot 10^5 \times 0,96 \cdot 10^{-3}}{1 \times 8,314} = 115 \text{ K.}$$

- 2) $W = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} = \Delta U$ pour une évolution adiabatique.



Cette relation est vérifiée que l'évolution soit quasi statique ou non.

$$\text{Il vient : } W = \frac{10 \cdot 10^5 \times 0,96 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^5 \times 5 \cdot 10^{-3}}{1,4 - 1}$$

$$W = +1,15 \text{ kJ} > 0 \text{ pour une compression.}$$



Penser à bien vérifier le signe de W en relation avec la nature de l'évolution.

Exercice 4

1) Quantité de matière d'argon : $n = \frac{m}{M} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ mol.}$

La loi des gaz parfaits conduit à :

$$\begin{cases} V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{p_1} = \frac{0,2 \times 8,32 \times 298}{1 \cdot 10^5} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,95 \text{ L} \\ V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T}{p_2} = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{1 \times 4,95}{10} = 0,495 \text{ L.} \end{cases}$$



En exprimant la loi des gaz parfaits dans le Système international, le résultat est obtenu dans le même système, donc en mètres cubes.

2) L'évolution étant réversible, le travail élémentaire reçu s'exprime sous la forme $\delta W = -p \cdot dV$ d'où :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -0,2 \times 8,32 \times 298 \times \ln \frac{0,495}{4,95} = 1,14 \text{ kJ} > 0 \text{ pour une compression.}$$

À température constante, pour un gaz parfait, $Q = -W$ puisque $\Delta U = 0$
donc $Q = -1,14 \text{ kJ.}$

Exercice 5

La compression étant isotherme et réversible : $\delta W = -p \cdot dV$ et on peut exprimer la pression en fonction du volume. On en déduit :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \text{ avec } p = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{R \cdot T}{V-b} \cdot dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

$$W = -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \cdot \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Exercice 6

La masse d'eau totale est : $m = V \cdot \rho = 100 \times 1000 = 100 \text{ kg.}$

En utilisant l'indice 1 pour l'eau froide et l'indice 2 pour l'eau chaude :

$$m_1 + m_2 = 100 \text{ kg.}$$

On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur, d'où, à pression atmosphérique constante :

$$\Delta H = Q_p = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2)$$

(c_e : capacité thermique massique de l'eau).



Pour une phase condensée, on ne distingue pas des capacités thermiques à p ou à V constant et $dH = C \cdot dT = m \cdot c \cdot dT.$

$$\text{Il vient : } \begin{cases} m_1 + m_2 = 100 \\ m_1 \times (32 - 18) + m_2 \times (32 - 60) = 0 \Rightarrow m_1 \times (14) + m_2 \times (-28) = 0. \end{cases}$$

 Le système de deux équations à deux inconnues se résout simplement en tirant m_1 ou m_2 .

$$14 m_1 - 28 m_2 = 14 m_1 - 28 \times (100 - m_1) = 0$$

$$\Rightarrow m_1 = \frac{28 \times 100}{14 + 28} = 66,7 \text{ kg d'où on déduit } m_2 = 33,3 \text{ kg.}$$

Les volumes se déduisent par la relation $V = \frac{m}{\rho}$:

$$\begin{cases} V_1 = \frac{66,7}{1000} = 66,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{66,7 \text{ L}} \\ V_2 = \frac{33,3}{1000} = 33,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \mathbf{33,3 \text{ L}}. \end{cases}$$

Exercice 7

Pour une phase condensée, $dH = C \cdot dT = m \cdot c \cdot dT$.

En négligeant les échanges thermiques avec l'extérieur, à pression constante : $\Delta H = Q_p = 0$.

L'équation calorimétrique s'écrit (à pression atmosphérique constante) :

$$\Delta H = Q_p = 0 = (m \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \cdot (T_f - T) + m_1 \cdot c_{\text{Cu}} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_{\text{Pb}} \cdot (T_f - T_2) + m_3 \cdot c_{\text{Fe}} \cdot (T_f - T_3).$$

Il vient :

$$T_f = \frac{(m \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \cdot T + m_1 \cdot c_{\text{Cu}} \cdot T_1 + m_2 \cdot c_{\text{Pb}} \cdot T_2 + m_3 \cdot c_{\text{Fe}} \cdot T_3}{m \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}} + m_1 \cdot c_{\text{Cu}} + m_2 \cdot c_{\text{Pb}} + m_3 \cdot c_{\text{Fe}}}.$$

 Même si les données sont en degrés Celsius, bien exprimer les températures en kelvins.

On déduit :

$$T_f = \frac{(0,300 \times 4185 + 209) \times 291 + 0,050 \times 385 \times 303 + 0,030 \times 129,5 \times 353 + 0,080 \times 452 \times 323}{0,300 \times 4185 + 0,050 \times 385 + 0,030 \times 129,5 + 0,080 \times 452}$$

$$T_f = 292 \text{ K} \Rightarrow \theta_f = 19^\circ \text{C}.$$

Exercice 8

 Le travail des forces de frottement est égal à la diminution d'énergie potentielle de pesanteur de M et M' .

Le travail des forces de frottement correspondant à la rotation des palettes est :

$$W = (M + M') \cdot g \cdot h = (0,5 + 0,5) \times 9,81 \times 1 = 9,81 \text{ J}.$$

Ce travail conduit à une variation de l'énergie interne de l'eau du calorimètre :

$$W = \Delta U = (m \cdot c_e + C_{\text{cal}}) \cdot \Delta T.$$

 Ne pas oublier l'échauffement du vase du calorimètre.

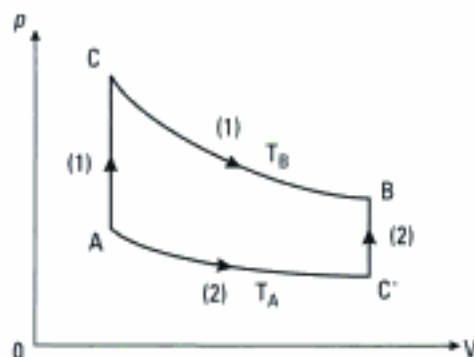
$$\text{On déduit : } \Delta T = \frac{W}{m \cdot c_e + C_{\text{cal}}} = \frac{9,81}{2 \times 4185 + 120} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}.$$

Il est donc nécessaire de recommencer plusieurs fois l'expérience pour provoquer un accroissement de température significatif.

Niveau 2

Exercice 9

- 1) Les diverses étapes peuvent, en coordonnées de Clapeyron, se représenter sous la forme :



Les isothermes sont des branches d'hyperbole.

$$2) W_1 = W_{AC} + W_{CB} = 0 + \left(-n \cdot R \cdot T_B \cdot \ln \frac{V_B}{V_C} \right) = -0,5 \times 8,32 \times 350 \times \ln \left(\frac{20}{5} \right) = -2\,017 \text{ J.}$$

$$Q_1 = Q_{AC} + Q_{CB}.$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Or l'évolution CB étant isotherme, $\Delta U_C^B = 0 = W_{CB} + Q_{CB}$;

et l'évolution AC étant isochore, $\Delta U_A^C = Q_{AC} = C_V \cdot (T_C - T_A)$

avec
$$C_V = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} = 10,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Penser à calculer C_V à partir du coefficient γ donné.

On tire : $Q_{CB} = +n \cdot R \cdot T_B \cdot \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right) = -W_{CB} = +2\,017 \text{ J}$

$$Q_{AC} = C_V \cdot (T_C - T_A) = 10,4 \times (350 - 287) = 655 \text{ J} = \Delta U_A^C.$$

Finalement :
$$\begin{cases} Q_1 = 2\,017 + 655 = +2\,672 \text{ J} \\ \Delta U_1 = 655 \text{ J.} \end{cases}$$

- 3) On applique la même méthode qu'à la question précédente :

$$W_2 = W_{AC'} + W_{C'B} = \left(-n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln \left(\frac{V_{C'}}{V_A} \right) \right) + 0 = -0,5 \times 8,32 \times 287 \times \ln \left(\frac{20}{5} \right) = -1\,654 \text{ J.}$$

L'évolution AC' étant isotherme, $\Delta U_A^{C'} = 0 \Rightarrow Q_{AC'} = -W_{AC'} = +1\,654 \text{ J.}$

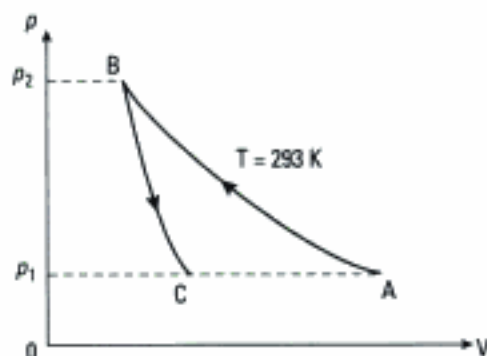
L'évolution C'B étant isochore, $\Delta U_{C'}^B = Q_{C'B} = C_V \cdot (T_B - T_{C'}) = +655 \text{ J.}$

Finalement :
$$\begin{cases} Q_2 = Q_{AC'} + Q_{C'B} = +2\,309 \text{ J} \\ \Delta U_2 = +655 \text{ J.} \end{cases}$$

- 4) On remarque que $W_1 \neq W_2$, $Q_1 \neq Q_2$, $\Delta U_1 = \Delta U_2$. Seule l'énergie interne est une fonction d'état, le travail et le transfert thermique dépendent de la nature de l'évolution.

Exercice 10

1)



2) L'évolution BC étant adiabatique, quasi statique :

$$T_B^\gamma \cdot p_B^{1-\gamma} = T_C^\gamma \cdot p_C^{1-\gamma}.$$

Comme $T_B = T = 293 \text{ K}$, il vient : $T' = T_C = T_B \cdot \left(\frac{p_B}{p_C}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$.

Application numérique : $T' = 293 \times \left(\frac{50}{1}\right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 95,8 \text{ K}$.

3) • Pour une évolution isotherme :

$$W_{AB} = - \int_A^B p \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = +n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

$$W_{AB} = 1 \times 8,32 \times 293 \times \ln \frac{50}{1} = 9,53 \text{ kJ}.$$



Utiliser la loi de Mariotte pour une isotherme : $p \cdot V = \text{Constante}$.

• Pour une évolution adiabatique :

$$W_{BC} = \Delta U_B^C = \frac{p_C \cdot V_C - p_B \cdot V_B}{\gamma - 1} = C_V \cdot (T_C - T_B) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T' - T).$$



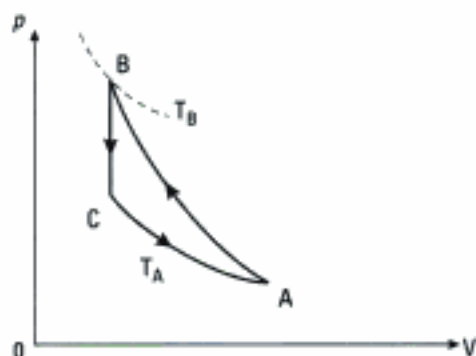
Calculer la capacité thermique à volume constant du gaz parfait : $C_V = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1}$.

$$W_{BC} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \times (95,8 - 293) = -4,11 \text{ kJ}.$$

Travail total : $W_{\text{total}} = W_{AB} + W_{BC} = 9,53 - 4,11 = +5,42 \text{ kJ}$.

Exercice 11

1)



2) Évolution AB adiabatique :

$$W_{AB} = \Delta U_A^B = C_V \cdot (T_B - T_A) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A) = \frac{8,314}{\frac{5}{3} - 1} \cdot (360 - 300) = 748 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = 0$$

Évolution BC isochore :

$$W_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = \Delta U_B^C = C_V \cdot (T_C - T_B) = -748 \text{ J}$$

Évolution CA isotherme :

$$\Delta U_C^A = 0 \Rightarrow W_{CA} = -Q_{CA}$$

$$W_{CA} = -n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = +n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{p_A}{p_C}\right)$$



Calculer les paramètres d'état en considérant que l'évolution de ce gaz parfait est une adiabatique quasi statique.

On détermine $V_C = V_B$ par la relation de Laplace :

$$T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1} \Rightarrow V_B = V_A \cdot \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Finalement :

$$W_{CA} = +n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = n \cdot R \cdot T_A \cdot \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$W_{CA} = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) = + \frac{1 \times 8,32 \times 300}{\frac{5}{3} - 1} \times \ln\left(\frac{300}{360}\right) = -683 \text{ J} = -Q_{CA}$$

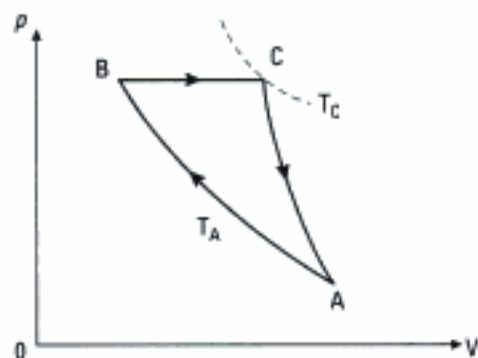
• Ensemble du cycle :

$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$ puisque l'énergie interne est une fonction d'état ;

$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = +59 \text{ J} > 0$ pour un cycle décrit dans le sens trigonométrique.

Exercice 12

1)



$$2) \text{ Point A : } V_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{p_A} = \frac{2 \times 8,32 \times 298}{1 \cdot 10^5} = 49,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 49,6 \text{ L.}$$

Point C : on détermine V_C en utilisant le fait que l'évolution CA est adiabatique, quasi statique :

$$T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_C \cdot V_C^{\gamma-1}$$

Il vient :

$$V_C = V_A \cdot \left(\frac{T_A}{T_C}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 49,6 \times \left(\frac{298}{400}\right)^{\frac{1}{1,4-1}} = 23,8 \text{ L.}$$

Hidden page

Le bilan des échanges thermiques s'écrit :

$$\Delta H = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + C_{\text{cal}} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2).$$

On déduit :

$$C_{\text{cal}} = \frac{m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2)}{T_1 - T_f}.$$

Application numérique : $C_{\text{cal}} = \frac{0,300 \times 4185 \times (307 - 288) + 0,250 \times 4185 \times (307 - 333)}{288 - 307}$

$$C_{\text{cal}} = 176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2) Le nouveau bilan thermique s'écrit :

$$\Delta H' = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_1) + C_{\text{cal}} \cdot (T_f' - T_1) + m_3 \cdot c_{\text{cu}} \cdot (T_f' - T_3) = 0.$$

D'où :

$$c_{\text{cu}} = \frac{(m_1 \cdot c_e + C_{\text{cal}}) \cdot (T_f' - T_1)}{m_3 \cdot (T_3 - T_f')}.$$

Application numérique : $c_{\text{cu}} = \frac{(0,300 \times 4185 + 176) \times (289,7 - 288)}{0,295 \times (353 - 289,7)} = 384 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$



Même s'il n'y a pas d'influence sur le résultat dans ce cas, bien exprimer les températures en kelvins.

Niveau 3

Exercice 15

1) Il s'agit d'une détente de Joule Gay-Lussac. L'énergie interne du gaz est constante et pour un gaz parfait, la température ne varie pas.

Ainsi : $T_A = T_B = T = 300 \text{ K}.$

L'équilibre mécanique étant réalisé, $p_A = p_B$. La loi des gaz parfaits appliquée à l'état initial et à l'état final conduit à :

$$\begin{cases} p \cdot V = R \cdot T \\ p_A \cdot (V_A + V_B) = R \cdot T_A = R \cdot T. \end{cases}$$

Comme $V_A = V_B = V$, $p_A = p_B = \frac{p}{2} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot V} = \frac{8,32 \times 300}{2 \times 12 \cdot 10^{-3}} = 1,04 \text{ bar}.$

2) • Sans échanges avec l'extérieur, l'énergie interne est encore constante : $\Delta U = 0$.

De même, l'équilibre mécanique est encore réalisé à l'état final d'où : $p_A = p_B = p'.$

La loi des gaz parfaits conduit à :

$$\begin{cases} p \cdot V = R \cdot T \\ p_A \cdot V = x_A \cdot R \cdot T_A \\ p_B \cdot V = x_B \cdot R \cdot T_B \end{cases}$$

en appelant x_A et x_B les quantités de matière dans les deux récipients après la détente.



Le système est isolé, l'énergie interne se conserve.

On déduit, par conservation de l'énergie interne :

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= x_A \cdot C_{V_m} \cdot (T_A - T) + x_B \cdot C_{V_m} \cdot (T_B - T) \\ 0 &= x_A \cdot C_{V_m} \cdot T_A + x_B \cdot C_{V_m} \cdot T_B - T \cdot (x_A \cdot C_{V_m} + x_B \cdot C_{V_m}) \end{aligned}$$

On tire : $0 = p_A \cdot V + p_B \cdot V - p \cdot V$
 $\Rightarrow p_A = p_B = \frac{p}{2} = 1,04 \text{ bar.}$

• Dans le récipient A, en supposant l'évolution adiabatique, réversible, il est possible d'utiliser les relations de Laplace, d'où :

$$T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = T_A^\gamma \cdot p_A^{1-\gamma}$$

$$\Rightarrow T_A = T \cdot \left(\frac{p}{p_A}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 246 \text{ K.}$$

La quantité de matière x_A restant dans A est donc :

$$x_A = \frac{p_A \cdot V}{R \cdot T_A} = 0,61 \text{ mol} \quad \text{d'où} \quad x_B = 0,39 \text{ mol.}$$

On déduit :

$$T_B = \frac{p_B \cdot V}{x_B \cdot R} = 385 \text{ K.}$$



Le fait de supposer que la fraction de gaz restant dans A subit une évolution adiabatique, quasi statique est relativement justifié : cette portion de gaz se détend lentement. À noter que sans cette hypothèse, le problème n'aurait pu être résolu.

Exercice 16

1) Avant tout déplacement du piston :

$$\begin{cases} p_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T_A}{V_A} = \frac{0,3 \times 8,32 \times 293}{1 \cdot 10^{-3}} = 7,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7,3 \text{ bar} \\ p_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T_B}{V_B} = \frac{0,1 \times 8,32 \times 293}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,2 \text{ bar.} \end{cases}$$

2) Pour une évolution adiabatique, quasi statique d'un gaz parfait, on peut utiliser les lois de Laplace.

Chacun des deux gaz évolue de manière adiabatique, quasi statique d'où :

$$\begin{cases} p_A \cdot V_A^\gamma = p_A' \cdot V_A'^\gamma \\ p_B \cdot V_B^\gamma = p_B' \cdot V_B'^\gamma \\ p_A' = p_B' \text{ à l'équilibre mécanique.} \end{cases}$$

En divisant les relations de Laplace membre à membre, il vient :

$$\frac{p_A \cdot V_A^\gamma}{p_B \cdot V_B^\gamma} = \frac{V_A'^\gamma}{V_B'^\gamma}$$

d'où :

$$\frac{V_A'}{V_B'} = \frac{V_A}{V_B} \cdot \left(\frac{p_A}{p_B}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Application numérique :

$$\frac{V_A'}{V_B'} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{7,3}{1,2}\right)^{\frac{1}{1,4}} = 1,81.$$

Comme $V_A' + V_B' = V_A + V_B = 3 \text{ L}$, on déduit :

$$\begin{cases} V_B' = 1,07 \text{ L} \\ V_A' = 1,93 \text{ L.} \end{cases}$$

Il est alors possible de déterminer les pressions :

$$\begin{cases} p_A' = p_A \cdot \frac{V_A^\gamma}{V_A'^\gamma} = 7,3 \cdot 10^5 \times \left(\frac{1}{1,93}\right)^{1,4} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,9 \text{ bar} \\ p_B' = p_B \cdot \frac{V_B^\gamma}{V_B'^\gamma} = 1,2 \cdot 10^5 \times \left(\frac{2}{1,07}\right)^{1,4} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,9 \text{ bar.} \end{cases}$$

☀ La paroi est immobile, à l'équilibre, à l'état final. Il est normal de vérifier l'égalité des pressions.

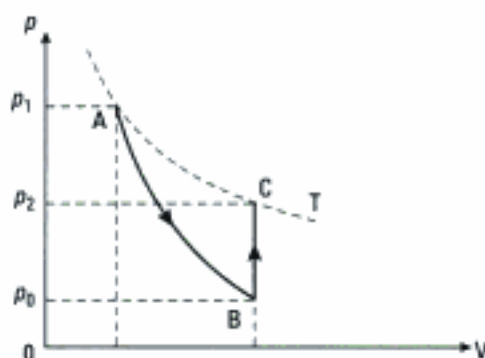
$$\text{On déduit : } \begin{cases} T'_A = \frac{p'_A \cdot V'_A}{n_A \cdot R} = \frac{2,9 \cdot 10^5 \times 1,93 \cdot 10^{-3}}{0,3 \times 8,32} = 224 \text{ K} \\ T'_B = \frac{p'_B \cdot V'_B}{n_B \cdot R} = \frac{2,9 \cdot 10^5 \times 1,07 \cdot 10^{-3}}{0,1 \times 8,32} = 373 \text{ K}. \end{cases}$$

Exercice 17

- 1) À l'ouverture du robinet, la pression du gaz passe de p_1 à p_0 . Lors de cette détente rapide, la température passe à une valeur $T' < T$. Puis, lentement, à la suite d'échanges thermique à travers les parois, le gaz revient à la température T à volume constant, donc la pression augmente de p_0 à une valeur p_2 .

La première étape, rapide, peut être considérée comme adiabatique, la deuxième, isochore, ramène à la température T .

D'où le diagramme :



☀ Les points A et C sont situés sur la même courbe isotherme à la température T .

- 2) Les évolutions s'effectuant entre des états d'équilibre proches les uns des autres, on assimile les courbes AB, BC et AC à des segments de droite.

La pente de la courbe représentative de l'isotherme est $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, celle de la courbe représentative de l'adiabatique est $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q$.

$$\text{Or : } \begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\gamma} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p_1 - p_2}{\Delta V} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q = -\frac{p_1 - p_0}{\Delta V} \text{ en posant } \Delta V = V_B - V_A. \end{cases}$$

$$\text{On déduit : } p_1 - p_2 = \frac{1}{\gamma} \cdot (p_1 - p_0)$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{p_1 - p_0}{p_1 - p_2}$$

En exprimant les pressions en millimètres de mercure, il vient :

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

Exercice 18

1) L'évolution envisagée est adiabatique, irréversible ; les lois de Laplace ne sont pas applicables.



Bien vérifier la nature de l'évolution avant d'appliquer ou non les lois de Laplace.

La pression p_2 correspond à un équilibre mécanique d'où :

$$p_2 = p_1 + \frac{M \cdot g}{S} = 1,062 \text{ bar.}$$



Ne pas oublier la pression exercée par le poids de la masse M .

Le travail reçu par le gaz lors de cette compression peut s'exprimer de deux façons :

$$\begin{cases} W = -p_2 \cdot (V_2 - V_1) \text{ (pression } p_2 \text{ constante appliquée au piston)} \\ W = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{\gamma - 1} = \Delta U = C_V \cdot (T_2 - T_1) \text{ (premier principe appliqué} \\ \text{à une évolution adiabatique).} \end{cases}$$

De ces deux égalités, on déduit :

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1 + (\gamma - 1)p_2 \cdot V_1}{\gamma \cdot p_2} = V_1 \cdot \frac{p_1 + (\gamma - 1)p_2}{\gamma \cdot p_2}$$

$$V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \times \frac{1,013 \cdot 10^5 + (1,4 - 1) \times 1,062 \cdot 10^5}{1,4 \times 1,062 \cdot 10^5} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,93 \text{ L.}$$

$$\text{Finalement : } T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2 \cdot V_2}{p_1 \cdot V_1} = 298 \times \frac{1,062 \times 1,93}{1,013 \times 2,00} = 301,7 \text{ K.}$$

2) L'évolution est isobare à la pression p_2 , d'où $p_2 = p_3$.

La température finale étant $T_1 = 298 \text{ K} = T_3$, il vient :

$$V_3 = V_1 \cdot \frac{p_1}{p_3} = 1,91 \text{ L.}$$

Exercice 19

1) À l'état final, l'équilibre mécanique est réalisé et $p_1 = p_2 = 2p = 2 \text{ bar}$.

L'évolution (2) est adiabatique, quasi statique, il est possible d'utiliser les lois de Laplace :

$$\begin{cases} p \cdot V^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma = 2p \cdot V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = V \cdot 2^{-\frac{1}{\gamma}} = 1,22 \text{ L} \\ p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^\gamma \Rightarrow T_2 = T \cdot 2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 366 \text{ K.} \end{cases}$$

Dans le compartiment (1), l'évolution est quelconque mais on peut déduire V_1 par :

$$V_1 = 2V - V_2 = 2,78 \text{ L.}$$

La loi des gaz parfaits permet d'écrire : $\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1}$, d'où :

$$T_1 = T \cdot \frac{p_1 \cdot V_1}{p \cdot V} = 300 \times \frac{2 \times 2,78}{1 \times 2} = 834 \text{ K.}$$

2) • Compartiment (2) :

$$\text{L'évolution est adiabatique} \Rightarrow \begin{cases} Q_2 = 0 \\ W_2 = \Delta U_2 = C_V \cdot (T_2 - T). \end{cases}$$

$$\text{Or } C_V = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} = \frac{p \cdot V}{T \cdot (\gamma - 1)} = \frac{10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{300 \times (1,4 - 1)} = 1,66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\text{On déduit : } W_2 = \Delta U_2 = 1,66 \times (366 - 300) = 109,5 \text{ J.}$$

Hidden page

Deuxième principe de la thermodynamique

Introduction

Le premier principe constitue une généralisation du concept de conservation de l'énergie, déjà abordé en mécanique. Cependant, la seule étude des états d'équilibre est insuffisante pour représenter l'évolution physique de l'univers au cours du temps. Le premier principe ne permet pas notamment de distinguer les évolutions réversibles et irréversibles.

C'est le deuxième principe de la thermodynamique qui va permettre cette distinction. Il a été énoncé au XIX^e siècle à partir de l'étude des machines thermiques. Avant de donner les énoncés historiques du deuxième principe, le chapitre 4 en propose une présentation plus actuelle en définissant une nouvelle fonction d'état, l'entropie, qui caractérise l'évolution d'un système au cours du temps.

Les études de ce chapitre concernent uniquement des systèmes fermés.

Plan du chapitre 4

| | |
|--|-----|
| A. La fonction entropie et l'énoncé du deuxième principe | 112 |
| B. Évolutions réversibles et irréversibles..... | 113 |
| C. Systèmes isolés / non isolés | 115 |
| D. Identités thermodynamiques | 116 |
| E. Entropie d'un gaz parfait..... | 116 |
| F. Diagramme entropique..... | 117 |
| G. Énoncés historiques du deuxième principe | 118 |
| H. Calcul d'entropie créée pour quelques phénomènes irréversibles..... | 119 |
| I. Troisième principe de la thermodynamique..... | 122 |
| Méthodes | |
| L'essentiel ; mise en œuvre | 123 |
| Énoncés des exercices | 126 |
| Indications | 128 |
| Solutions des exercices | 129 |

A. La fonction entropie et l'énoncé du deuxième principe

A.1. Source de chaleur et thermostat

Définition 1

Une **source de chaleur** est un système fermé qui n'échange de l'énergie que par transfert thermique.

Une source de chaleur peut être une masse d'eau, l'atmosphère d'un local, ...

Définition 2

Un **thermostat** est une source de chaleur dont la température reste constante¹.

1. Le thermostat restant à température constante, ses évolutions sont réversibles.

Un thermostat peut-être :

- un mélange de deux phases d'un corps pur en équilibre, par exemple, le mélange eau-glace reste à 0 °C sous 1,013 bar tant que les deux phases coexistent ;
- un système suffisamment grand pour que sa variation de température soit très faible et négligeable, par exemple l'eau d'un lac, l'atmosphère, ...

A.2. Expression infinitésimale du deuxième principe

Principe

Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé en contact avec une (ou plusieurs) source(s) de chaleur, il existe une fonction d'état, notée S et appelée **entropie**², telle que pour toute évolution infinitésimale de ce système :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c.$$

2. L'entropie, fonction d'état, est une grandeur extensive (voir le chapitre 1, C.3).

• $\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$ est l'**entropie échangée** par le système au cours de l'évolution infinitésimale réellement mise en jeu. Dans cette expression, δQ_e est le transfert thermique (en joules) reçu algébriquement par le système de la part de la (ou des) source(s) de chaleur et T_e représente la température³ (en kelvins) de la (ou des) source(s) de chaleur.

3. La température T_e d'une source de chaleur est susceptible de varier au cours de l'évolution.

4. Contrairement à l'entropie S du système, l'entropie échangée et l'entropie créée ne sont pas des fonctions d'état : leurs variations infinitésimales se notent δS_e et δS_c .

• δS_c est l'**entropie créée**⁴ au cours de l'évolution infinitésimale. Elle est nulle dans le cas d'une évolution réversible, **positive** pour une évolution quelconque.

• L'entropie s'exprime en joules par kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

Conséquences

• Si l'évolution est réversible, en notant δQ_{rev} le transfert thermique élémentaire reçu de la part de la source de chaleur :

$$dS = \delta S_c = \frac{\delta Q_{rev}}{T_e} \quad \text{avec} \quad \delta S_e = 0.$$

- Si l'évolution est irréversible :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_c > 0.$$

La variation d'entropie du système est alors supérieure à l'entropie échangée :

$$dS > \frac{\delta Q_e}{T_e}.$$

A.3. Expression intégrée du deuxième principe

Le deuxième principe peut s'énoncer d'une autre façon.

Principe

Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état, notée S et appelée **entropie**, telle que pour toute évolution de ce système d'un état A à un état B :

$$\Delta S_A^B = S_c + S_e.$$

- $S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}$ est l'**entropie échangée** par le système au cours de l'évolution réellement mise en jeu. Dans cette expression, δQ_e est le transfert thermique (en joules) reçu par le système de la part de la (ou des) source(s) de chaleur et T_e représente la température (en kelvins) de cette (ces) source(s) à un état intermédiaire entre A et B.

- S_c est l'**entropie créée** au cours de l'évolution⁵. Elle est nulle dans le cas d'une évolution réversible, **positive** pour une évolution quelconque.

L'entropie s'exprime en joules par kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

⁵ L'entropie créée est toujours déduite des calculs préliminaires de ΔS_A^B et S_e .

B. Évolutions réversibles et irréversibles

B.1. Distinction entre évolutions réversibles et irréversibles

- **Si l'évolution est réversible**, à chaque étape de l'évolution :
 - la température T du système est égale à la température T_e de la source de chaleur considérée ;
 - la création d'entropie est nulle ;
 - l'entropie échangée est égale à $S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$.

D'après le deuxième principe, la variation d'entropie du système s'écrit :

$$\Delta S_A^B = S_c = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}.$$

- **Si l'évolution est irréversible**, il n'est plus possible de définir des états d'équilibre intermédiaires :
 - l'entropie créée est positive ;
 - l'entropie échangée est égale à $S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}$.

Le deuxième principe ne nous permet que d'écrire l'inégalité :

$$\Delta S_A^B > S_c.$$

L'entropie échangée S_c se calcule à partir de l'évolution **réelle** entre l'état initial et l'état final.

La variation d'entropie ΔS_A^B se calcule à partir d'une évolution **réversible** entre ces deux mêmes états.

L'entropie créée est déduite par :

$$S_c = \Delta S_A^B - S_e^6.$$

6. L'entropie échangée et l'entropie créée dépendent de la nature de l'évolution ; la variation d'entropie d'un système, calculée en imaginant une évolution réversible, ne dépend pas de la nature de l'évolution réelle.

Propriété 1

Si l'entropie créée est nulle, l'évolution est réversible ; si elle est positive, elle est irréversible.

Le caractère d'irréversibilité est d'autant plus important que l'entropie créée est grande.

B.2. Causes d'irréversibilité

Les causes d'irréversibilité sont les phénomènes physiques qui empêchent, lors d'une évolution, d'imaginer une évolution inverse ou de définir des états d'équilibre intermédiaires entre l'état initial et l'état final.

B.2.1 - Les forces de frottement

Les forces de frottement, par leur travail, entraînent une dissipation d'énergie thermique. Cette dissipation conduit à la non-conservation de l'énergie mécanique totale d'où l'irréversibilité.

B.2.2 - Les échanges thermiques (diffusion thermique)

Les échanges thermiques, lors du contact entre deux systèmes de températures T et T' ont lieu lorsque ces températures sont différentes. Il n'y a pas réversibilité de l'échange par diffusion thermique.

Il est possible d'approcher cette réversibilité lorsque les températures sont très proches, ce qui permet d'envisager deux états d'équilibres infiniment voisins.

B.2.3 - Détente dans le vide

Lors d'une détente dans le vide (Joule Gay-Lussac, voir le chapitre 3), il n'est pas possible de définir des états d'équilibre du système au cours de l'évolution. Les paramètres d'état ne sont définis qu'à l'état initial et à l'état final : l'évolution n'est pas quasi statique. De plus, il est évident qu'une telle évolution n'est pas réversible.

B.2.4 - Mélange de deux gaz (diffusion de particules)

Lors du mélange de deux gaz différents, la diffusion de chaque gaz se fait dans le sens des concentrations décroissantes. Un tel échange n'est pas réversible.

De même, lorsque les gaz sont composés des mêmes molécules, le phénomène de mélange introduit une irréversibilité qui se manifeste par l'existence d'une entropie créée.

C. Systèmes isolés/non isolés

C.1. Application du deuxième principe aux systèmes isolés

Le bilan entropique précédent appliqué à un système isolé constitue un cas particulier important.

Définition 3

Un système fermé est **isolé** lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Un système fermé n'échange notamment aucune énergie par transfert thermique, soit $\delta Q_e = 0$.

L'entropie échangée S_e est alors nulle, d'où, d'après le deuxième principe :

$$\Delta S_A^B = S_e \geq 0.$$

La création d'entropie se détermine ainsi directement à partir de la variation d'entropie du système et cette variation est strictement positive lors d'une évolution irréversible⁷.

Propriété 2

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter lors d'une évolution irréversible.

⁷ L'énergie interne d'un système isolé se conserve. La variation d'entropie d'un système isolé est nulle seulement si l'évolution est réversible.

C.2. Application du deuxième principe aux systèmes non isolés

Si le système étudié n'est pas isolé, il est possible de déterminer la création d'entropie comme dans le paragraphe A.3. Mais il est parfois intéressant de considérer un nouveau système constitué par l'ensemble {système étudié + source(s) de chaleur}, système dont l'entropie échangée est nulle car il est isolé.

Pour l'ensemble {système étudié + source(s) de chaleur}, la propriété précédente permet d'écrire :

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{sources}} = S_e \geq 0.$$

C.3. Entropie échangée par une source de chaleur

Soit un système qui échange de l'énergie avec une seule source de chaleur.

L'égalité précédente permet de retrouver l'expression du deuxième principe pour le système étudié (sans la source de chaleur) en constatant que :

$$\Delta S_{\text{source}} = -S_e = - \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}.$$

Le signe « - » provient du fait que l'échange thermique est compté algébriquement :

- le système reçoit δQ_e ;
- la source de chaleur reçoit $-\delta Q_e$ à la température T_e . Cette température peut être constante si la source de chaleur est un thermostat.

Hidden page

Hidden page

Hidden page

H. Calcul d'entropie créée pour quelques phénomènes irréversibles

H.1. Méthode générale

Estimer l'irréversibilité d'une évolution impose de déterminer la valeur de l'entropie créée. On procède comme suit :

- calcul de l'entropie échangée S_e pour l'évolution réelle mise en jeu (elle est nulle si le système considéré est isolé) ;
- calcul de la variation d'entropie ΔS du système en envisageant une évolution réversible du même état initial au même état final ;
- calcul de l'entropie créée avec $S_c = \Delta S - S_e$;
- les causes d'irréversibilité.

H.2. Système en contact avec un (ou plusieurs) thermostat(s)

Un solide de capacité thermique C , initialement à la température T_i , est mis au contact d'un thermostat de température T_e . La température finale du solide est la température T_e du thermostat.

Lors de l'évolution, le solide reçoit un transfert thermique :

$$Q = \Delta U = C \cdot (T_e - T_i).$$

- L'entropie échangée s'exprime : $S_e = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \cdot \int_{T_i}^{T_e} \delta Q = C \cdot \frac{T_e - T_i}{T_e}$.
- La variation d'entropie du solide s'obtient en envisageant une évolution réversible de T_i à T_e , donc en considérant que le solide est en contact avec une infinité de thermostats de températures continûment variables de T_i à T_e . De la part de chacun de ces thermostats, le solide reçoit $\delta Q = dU = C \cdot dT$. On déduit :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_e} \frac{C \cdot dT}{T} = C \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right).$$

- L'entropie créée s'écrit :

$$S_c = \Delta S - S_e = C \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right) - C \cdot \frac{T_e - T_i}{T_e}.$$

On peut vérifier qu'elle est positive, l'évolution est irréversible.

- Il y a irréversibilité par transfert thermique.

Application 4 Refroidissement d'un caillou

On jette dans un lac un caillou de masse 200 g, initialement à 20 °C. Le lac est suffisamment grand pour que sa température, $T_e = 277$ K, soit assimilée à une constante.

Donnée : la capacité thermique du caillou $C = 200$ J · K⁻¹.

Solution

L'entropie échangée s'exprime sous la forme :

$$S_e = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \cdot \int_{T_i}^{T_e} \delta Q = C \cdot \frac{T_e - T_i}{T_e} = 200 \times \frac{277 - 293}{293} = -11,55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La variation d'entropie se détermine en imaginant une évolution réversible de 20 °C à 4 °C au cours de laquelle le caillou recevrait une infinité de transferts thermiques de valeur $C \cdot dT$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_c} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_c} \frac{C \cdot dT}{T} = C \cdot \ln\left(\frac{T_c}{T_1}\right) = 200 \times \ln\left(\frac{277}{293}\right) = -11,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie créée a donc pour valeur : $S_c = \Delta S - S_c = +0,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

H.3. Contact de deux solides de températures différentes

On met en contact thermique deux solides de capacités thermiques C_1 et C_2 , de températures initiales respectives $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$. Par transfert thermique, on obtient à l'équilibre une température finale T_f commune aux deux solides.

L'ensemble constitue un système isolé pour lequel :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1 \cdot (T_f - T_{1,0}) + C_2 \cdot (T_f - T_{2,0}) = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_c > 0.$$

On déduit de la conservation de l'énergie interne :

$$T_f = \frac{C_1 \cdot T_{1,0} + C_2 \cdot T_{2,0}}{C_1 + C_2}.$$

Le calcul des variations d'entropie ΔS_1 et ΔS_2 s'effectue en imaginant des évolutions réversibles entre les mêmes états et en remarquant que, en l'absence de travail échangé, $\delta Q = dU = C \cdot dT$ pour chaque solide. On envisage pour chacun le contact avec une infinité de thermostats de températures variables respectives T_1 et T_2 échelonnées de $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$ jusqu'à T_f .

$$\Delta S_1 = \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T_1} = \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{dU_1}{T_1} = \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{C_1 \cdot dT_1}{T_1} = C_1 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{1,0}}\right)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T_2} = \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{dU_2}{T_2} = \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{C_2 \cdot dT_2}{T_2} = C_2 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{2,0}}\right).$$

Finalement $S_c = \Delta S = C_1 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{1,0}}\right) + C_2 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{2,0}}\right)$, grandeur dont on peut vérifier qu'elle est positive pour cette évolution irréversible. L'irréversibilité est là encore due au phénomène de diffusion thermique.

Application 5 Contact de deux solides de même capacité thermique

On met en contact deux solides de même capacité thermique C , de températures initiales respectives $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$. Exprimer la température finale T_f et l'entropie créée S_c . Montrer que l'entropie créée est positive.

Solution

L'ensemble des deux solides étant isolé :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C \cdot (T_f - T_{1,0}) + C \cdot (T_f - T_{2,0}) = 0.$$

On déduit :

$$T_f = \frac{T_{1,0} + T_{2,0}}{2}.$$

Les variations d'entropie des deux solides s'écrivent respectivement :

$$\Delta S_1 = C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{1,0}}\right); \quad \Delta S_2 = C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{2,0}}\right).$$

Comme le système est isolé :

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

$$S_c = \Delta S = C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{1,0}}\right) + C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{2,0}}\right) = C \cdot \ln\left(\frac{(T_{1,0} + T_{2,0})^2}{4 \times T_{1,0} \cdot T_{2,0}}\right).$$

Cette grandeur est bien positive puisque : $(T_{1,0} + T_{2,0})^2 - 4 \times T_{1,0} \cdot T_{2,0} = (T_{1,0} - T_{2,0})^2 > 0$.

H.4. Détente de Joule Gay-Lussac

Lors de la détente de Joule Gay-Lussac, un gaz contenu dans un récipient de volume V_1 se détend dans un récipient de volume V_2 , initialement vide. L'ensemble est thermiquement isolé et les parois des récipients sont rigides.

La détente s'effectue à énergie interne constante : $\Delta U = 0$.

Dans le cas d'un gaz parfait, la température ne varie pas. On déduit, à partir de la relation générale donnant la variation d'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right).$$

L'ensemble est un système isolé d'où :

$$S_c = \Delta S = + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) > 0.$$

L'entropie créée est positive. L'évolution, diffusion de particules dans le vide, est irréversible.

Application 6 Détente de Joule Gay-Lussac

Déterminer la variation d'entropie accompagnant la détente de Joule Gay-Lussac d'une mole de gaz parfait contenue dans un récipient de volume V dans un récipient vide de même volume.

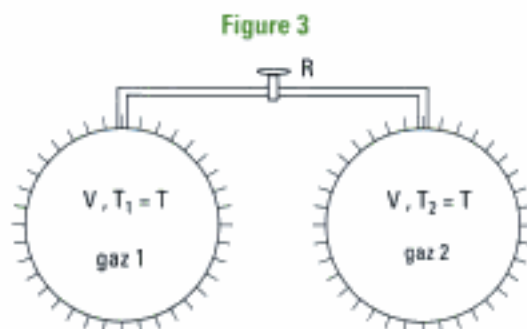
Solution

La relation précédente $\Delta S = + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)$ conduit à :

$$S_c = R \cdot \ln 2 = 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

H.5. Mélange de deux gaz parfaits de même température

Deux gaz parfaits différents sont contenus dans deux récipients de même volume V . Les deux gaz sont initialement à la même température et l'ensemble est parfaitement calorifugé (fig. 3).



Soit T_f la température finale commune aux deux gaz.

• Le système est isolé :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_{V_1} \cdot (T_f - T_1) + C_{V_2} \cdot (T_f - T_2) = 0.$$

Si, de plus, les gaz ont même capacité thermique $C_{V_1} = C_{V_2} = C_V$, il vient $T_f = T$.

• Le volume offert à chaque gaz a doublé :

$$\Delta S_1 = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = n \cdot R \cdot \ln 2$$

$$\Delta S_2 = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = n \cdot R \cdot \ln 2.$$

Le système total est isolé, d'où :

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2 \cdot n \cdot R \cdot \ln 2 > 0.$$

L'entropie créée est positive pour l'opération de mélange irréversible.

I. Troisième principe de la thermodynamique

Dans les chapitres précédents, après avoir défini l'énergie interne U , l'enthalpie H , nous avons exprimé leurs variations ΔU et ΔH , sans jamais envisager de référence permettant de calculer l'énergie interne ou l'enthalpie associées à un état d'équilibre donné. Les fonctions d'état énergie interne et enthalpie sont définies à une constante additive près.

Dans ce chapitre, nous avons pu, de même, accéder aux variations ΔS de la fonction d'état entropie. Cependant, le physicien Walther Nernst, en 1906, a permis de déterminer l'entropie d'un état d'équilibre donné en postulant le troisième principe de la thermodynamique.

Principe

Troisième principe de la thermodynamique

Lorsque la température absolue d'un corps pur parfait tend vers 0 K, son entropie tend vers une limite égale à 0 J · K⁻¹.

Une telle référence n'existe que si le corps pur est stable à cette température. Dans ce cas, les atomes de solide sont parfaitement ordonnés et le corps pur est cristallisé.

Remarque : l'utilisation d'une expression du type $\Delta S_0^{T_1} = \int_0^{T_1} C \cdot \frac{dT}{T}$ pour calculer l'entropie à T_1 (en utilisant le troisième principe) n'est cohérente que si on considère que C varie avec T .

L'essentiel

✓ Source de chaleur et thermostat

- Une **source de chaleur** est un système fermé qui n'échange de l'énergie que par transfert thermique.
- Un **thermostat** est une source de chaleur qui reste à température constante.

✓ Deuxième principe de la thermodynamique

- Pour tout système fermé en contact avec une source de chaleur, il existe une fonction d'état, notée S et appelée **entropie**, grandeur extensive, telle que pour toute évolution infinitésimale de ce système :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c.$$

$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$ est l'**entropie échangée** par le système et δQ_e le transfert thermique **reçu** par le système de la part de la source de chaleur de température T_e .

δS_c est l'**entropie créée** au cours de l'évolution infinitésimale. Elle est telle que :

- pour une évolution réversible, $S_c = 0$;
 - pour une évolution irréversible, $S_c > 0$.
- Sous forme intégrée, le deuxième principe s'écrit pour une évolution entre un état A et un état B :

$$\Delta S_A^B = S_e + S_c.$$

$S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_e}{T_e}$ est l'**entropie échangée** par le système au cours de l'évolution mise en jeu.

S_c est l'**entropie créée** au cours de l'évolution. Elle est telle que :

- pour une évolution réversible, $S_c = 0$;
 - pour une évolution irréversible, $S_c > 0$.
- L'entropie s'exprime en joules par kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

✓ Évolutions réversibles/irréversibles

- Si l'entropie créée est nulle, l'évolution est réversible ; si elle est positive, elle est irréversible.
- Les causes d'irréversibilité sont les forces de frottement, les échanges thermiques (la diffusion thermique), la détente dans le vide et le mélange de deux gaz (la diffusion de particules).

✓ Système isolé

- Un système fermé est **isolé** lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur, notamment aucune énergie par transfert thermique, soit $\delta Q_e = 0$.
- L'entropie échangée S_e d'un système isolé est nulle, d'où d'après le deuxième principe de la thermodynamique :

$$\Delta S_A^B = S_c \geq 0.$$

✓ Variation d'entropie d'un thermostat

Un thermostat restant à température constante, ses évolutions sont réversibles.

Une variation d'entropie élémentaire d'un thermostat s'exprime :

$$dS_{th} = -\frac{\delta Q}{T_c}$$

En intégrant pour l'ensemble de l'évolution : $\Delta S_{th} = -\frac{Q}{T_c}$.

✓ Identités thermodynamiques

• Une **variation d'énergie interne** peut s'exprimer en fonction du volume et de l'entropie, utilisée comme variable et associée à la température :

$$dU = -p \cdot dV + T \cdot dS.$$

• De même, une **variation d'enthalpie** peut s'exprimer en fonction de la pression et de l'entropie, utilisée comme variable et associée à la température :

$$dH = V \cdot dp + T \cdot dS.$$

✓ Entropie d'un gaz parfait

En variables T et V, elle s'exprime sous la forme :

$$\Delta S_A^B = C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

✓ Diagramme entropique

Un diagramme entropique présente les **courbes T(S)** lors des différentes évolutions. Dans un tel diagramme, le transfert thermique correspond à l'aire sous la courbe associée à une évolution donnée.

✓ Énoncés historiques du second principe

- **Énoncé de Clausius** : l'énergie échangée par transfert thermique ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.
- **Énoncé de Thomson** : un système en contact avec un seul thermostat ne peut, au cours d'un cycle fournir du travail.

✓ Troisième principe de la thermodynamique

Lorsque la température absolue d'un corps pur tend vers 0 K, son entropie tend vers une limite égale à 0 J · K⁻¹.

Mise en œuvre

Méthode

Comment calculer l'entropie créée lors de l'évolution d'un système en contact avec un (ou plusieurs) thermostat(s) ?

Soit un solide de capacité thermique donnée. Lorsqu'on le met au contact d'un thermostat, sa température évolue et atteint le plus souvent la température du thermostat à l'état final.

→ Savoir faire

- 1 Définir le système auquel on va appliquer le deuxième principe.
- 2 Analyser si le système est isolé ou non. S'il n'est pas isolé, calculer l'entropie échangée.

- ③ Calculer la variation d'entropie du système en considérant une évolution réversible amenant du même état initial au même état final.

Il n'est en général pas utile de préciser comment se déroule cette évolution réversible hypothétique.

Dans le cas où un système est composé de deux (ou plusieurs) sous-systèmes, calculer la variation d'entropie pour chaque partie et penser qu'une fonction d'état est une grandeur extensive (ou additive).

- ④ Déduire des résultats précédents la création d'entropie.
- ⑤ Analyser les causes d'irréversibilité.

→ Application

On plonge un morceau de cuivre de masse $m = 50$ g, initialement à 20°C , dans un récipient contenant une très grande quantité d'eau à 100°C . À l'état final, la température du morceau de cuivre est de 100°C . Déterminer la création d'entropie lors de cette évolution.

Donnée : la capacité thermique massique du cuivre $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solution

- ① Le système considéré est le bloc de cuivre. Le volume d'eau, suffisamment grand, joue le rôle de thermostat.

- ② Le système n'est pas isolé.

L'entropie échangée se calcule pour l'évolution réelle de l'état initial à l'état final :

$$S_e = + \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_c}{T_c} = -\Delta S_{\text{eau}}.$$

Or, pour le cuivre, à pression constante :

$$\delta Q_c = dH = m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot dT$$

et
$$Q_c = \Delta H = m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot (T_f - T_i).$$

Finalement :
$$S_e = \frac{1}{T_c} \cdot \int \delta Q_c = \frac{Q_c}{T_c}$$

$$S_e = \frac{m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot (T_f - T_i)}{T_c} = \frac{0,050 \times 385 \times (373 - 293)}{373}$$

$$S_e = + 4,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- ③ Si on envisage une évolution réversible qui amène le cuivre de 293 K à 373 K, la variation d'entropie du cuivre est :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{avec} \quad \delta Q_{\text{rev}} = dH = m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot dT.$$

La température T , variable, est la température du système mis en contact avec une infinité de thermostats successifs dont les températures s'échelonnent de 293 K à 373 K.

$$dS = \frac{m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{Cu}} = \int_{293}^{373} \frac{m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot dT}{T}$$

$$\Delta S = m \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \ln \frac{373}{293} = 0,050 \times 385 \times \ln \frac{373}{293} = + 4,64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- ④ L'entropie créée s'exprime par :

$$S_c = \Delta S - S_e = + 0,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- ⑤ L'évolution est irréversible, irréversibilité due aux transferts thermiques de l'eau vers le cuivre.

Hidden page

Calculer la variation d'entropie de l'eau, l'entropie échangée et l'entropie créée lors de cette évolution.

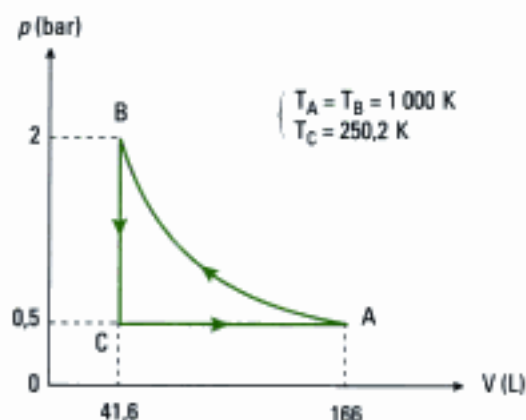
Donnée :

capacité thermique massique de l'eau

$$c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ex. 10. Étude d'un cycle

On considère le cycle suivant comportant une isotherme AB, une isochore BC et une isobare CA, décrit par une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$).



Calculer la variation d'entropie du gaz lors des trois évolutions envisagées.

Ex. 11. Échauffement d'un gaz au contact d'un thermostat

Un récipient fermé dont les parois, rigides, sont perméables aux transferts thermiques contient un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) à l'état A ($p_A = 1,00 \text{ bar}$; $V_A = 1,00 \text{ L}$; $T_A = 293 \text{ K}$). On place ce récipient dans une étuve portée à la température $T_B = 333 \text{ K}$ jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

Calculer la variation d'entropie du gaz, la variation d'entropie de l'étuve, la création d'entropie.

Ex. 12. Expression générale de la variation d'entropie d'un gaz parfait

n moles de gaz parfait (γ étant supposé connu) subissent une évolution d'un état A à un état B. Exprimer la variation d'entropie de ce gaz parfait :

- en variables T et V ;
- en variables T et p ;
- en variables p et V.

Ex. 13. Variation d'entropie d'un gaz parfait pour une évolution isochore

Exprimer puis calculer numériquement la variation d'entropie d'un gaz parfait monoatomique ($\gamma = 1,33$) entre :

- l'état A ($p_A = 1,00 \text{ bar}$; $V_A = 1,00 \text{ L}$, $T_A = 293 \text{ K}$),
- et l'état B ($p_B = 1,00 \text{ bar}$, $V_B = 2,00 \text{ L}$, T_B).

Ex. 14. Évolutions d'un gaz parfait

Une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) subit :

- une évolution isotherme à la température $T = 293 \text{ K}$, de la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$ à la pression $p_2 = 2 \text{ bar}$;
- une évolution isochore de l'état $p_1 = 1 \text{ bar}$; $T_1 = 293 \text{ K}$ à l'état $p_2 = 2 \text{ bar}$.

Calculer la variation d'entropie du gaz parfait dans chaque cas.

Ex. 15. Détente de Joule Thomson

On envisage une détente de Joule Thomson subie par une mole de gaz parfait monoatomique ($\gamma = 1,33$) de la pression $p_A = 1,5 \text{ bar}$ à la pression $p_B = 1 \text{ bar}$.

Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette détente.

Ex. 16. Détente de Joule Gay-Lussac

Un récipient A, à parois adiabatiques, de volume $V_A = 1 \text{ L}$, contient un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) sous $p = 2 \text{ bar}$ à la température $T = 298 \text{ K}$.

On le met en communication, grâce à un robinet, avec un récipient B, de volume $V_B = 5 \text{ L}$, parfaitement vide et dont les parois sont également calorifugées.

Calculer la création d'entropie au cours de cette détente.

Niveau 3

Ex. 17. Mélange de deux gaz parfaits

Un cylindre, parfaitement calorifugé, de volume total 10 L est séparé en deux compartiments (1) et (2) de même volume $V = 5 \text{ L}$ par une paroi escamotable.

Initialement, les deux compartiments contiennent deux gaz parfaits monoatomiques différents ($\gamma = 1,33$) à la même température $T = 298 \text{ K}$. Le gaz contenu dans le compartiment (1) est à la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$, celui du récipient (2) est à la pression $p_2 = 2 \text{ bar}$.

On supprime la paroi : les deux gaz se mélangent. Lorsque l'équilibre est établi, déterminer :

- la température T' et la pression p' à l'état final ;
- les pressions partielles des deux gaz ;
- la variation d'entropie du système entre l'état initial et l'état final ;
- la création d'entropie. Conclure.

Ex. 18. Mélange de deux fractions d'un même gaz parfait

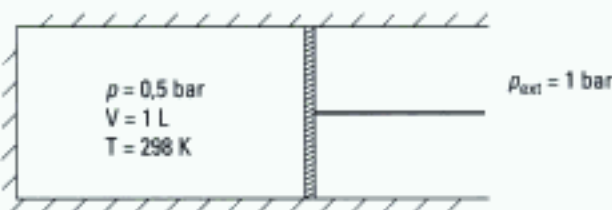
Deux récipients de même volume $V = 1 \text{ L}$ contiennent un même gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) à la même température $T = 300 \text{ K}$. Un des récipients est à la pression $p_1 = 1,1 \text{ bar}$, l'autre à la pression $p_2 = 0,9 \text{ bar}$.

On ouvre un peu le robinet R entre les deux récipients et l'écoulement du gaz est très lent.

- 1) Déterminer à l'état final la température T' et la pression p' .
- 2) Calculer la création d'entropie lors de ce mélange.

Ex. 19 Évolutions adiabatiques

Un cylindre parfaitement calorifugé, muni d'un piston mobile sans frottement, également calorifugé, contient un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$).



Initialement, la pression du gaz à l'intérieur du cylindre est $p = 0,5$ bar. La pression extérieure est $p_{\text{ext}} = 2p = 1$ bar.

- 1) On amène le gaz de façon réversible à la pression $p' = p_{\text{ext}} = 2p = 1$ bar.
 - a) Calculer le volume V' et la température T' à l'état final.
 - b) Calculer la création d'entropie.
- 2) En partant du même état initial que précédemment, on abandonne le piston et on laisse l'équilibre s'établir.
 - a) Calculer le volume V'' et la température T'' à l'état final.
 - b) Calculer la création d'entropie.

Ex. 20 Évolution adiabatique et évolution isotherme

Un récipient parfaitement calorifugé est séparé en deux compartiments (1) et (2) de même volume $V = 1$ L. Les deux compartiments peuvent communiquer par un orifice muni d'un robinet.

Initialement, le robinet est fermé, le compartiment (1) contient un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) sous la pression $p = 1$ bar et à la température $T = 298$ K, le compartiment (2) est vide.

1) La paroi entre les deux récipients est supposée parfaitement calorifugée. On ouvre le robinet, puis on le referme dès que l'équilibre mécanique est atteint. On admet que le gaz restant dans le compartiment (1) subit une détente adiabatique réversible.

a) Déterminer à l'équilibre mécanique la pression p' commune aux deux compartiments, ainsi que les températures T'_1 et T'_2 respectives. On note n'_1 et n'_2 les quantités de matière respectives dans les compartiments (1) et (2).

b) Calculer la création d'entropie S'_c lors de cette évolution.

2) Reprendre la question précédente en supposant la paroi entre les deux compartiments perméable aux échanges thermiques.

a) Déterminer la pression p'' et les températures T''_1 et T''_2 .

b) Calculer la création d'entropie S''_c lors de cette évolution.

3) Comparer les créations d'entropie dans chaque cas. Conclure.

Indications

Ex. 7

L'ensemble étant isolé, l'entropie échangée est nulle.

Ex. 8

Considérer l'ensemble {fer + calorimètre + eau} qui est un système isolé.

Ex. 10

Après les calculs, vérifier que $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$.

Ex. 12

b) À partir de la relation démontrée dans le cours, le changement de variables s'effectue en utilisant la différentielle logarithmique de $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$,

$$\text{soit : } \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Ex. 17

Utiliser le premier principe pour calculer T' . Deux méthodes sont utilisables pour déterminer la variation d'entropie :

- soit l'expression en variables T, V ,
- soit l'expression en variables T, p .

Ex. 19

2) L'évolution est irréversible.

Ex. 20

Seul le gaz restant dans (1) subit une évolution adiabatique réversible. La quantité de matière restant dans (2) s'en déduit en utilisant la conservation de la matière.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

- 1) Sachant que $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_c \geq 0$, il vient $\Delta S \geq S_e$ et l'affirmation est donc fausse.
- 2) C'est tout à fait possible. La seule certitude concerne la création d'entropie ($S_c \geq 0$) et pas ΔS .
- 3) Vrai. Si un système est isolé, $S_e = 0$ et $\Delta S = S_c$ car l'entropie échangée est nulle. Comme $S_c \geq 0$, l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

Exercice 2

- 1) Vrai, même si le travail et le transfert thermique sont de signes contraires.
- 2) Vrai, puisque pour un cycle, $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q = 0 \Rightarrow |W| = |Q|$.
- 3) Faux. Il est nécessaire qu'une évolution soit adiabatique **et** réversible pour être isentropique.
- 4) Vrai, elle est adiabatique et réversible.

Niveau 1

Exercice 3

Ces affirmations sont tout à fait en accord avec le premier principe de la thermodynamique : il y a bien conservation de l'énergie.

En revanche, l'évolution envisagée implique un transfert thermique spontané du corps « froid » (l'atmosphère) vers le corps « chaud » (l'eau), ce qui contredit l'énoncé historique de Clausius.

Exercice 4

Dans l'expérience de Joule, l'échauffement de l'eau est dû à un apport d'énergie par le travail des forces de frottements des palettes dans l'eau.

Il n'y a pas d'échange thermique avec un thermostat : $Q_c = 0$ d'où $S_c = 0$.

Exercice 5

 On ne demande ici que la variation d'entropie, soit ΔS , à calculer pour une évolution réversible (imaginaire).

La variation d'entropie de l'eau se calcule en imaginant une évolution réversible entre ces mêmes états (contact avec une infinité de thermostats de températures comprises entre 20 °C et 60 °C) :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T} = m \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f}{T_i} = 0,4 \times 4185 \times \ln \frac{333}{293}$$
$$\Delta S_{\text{eau}} = 214,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Exercice 6

 L'entropie échangée correspond au contact d'un seul thermostat (évolution réelle), la variation d'entropie au contact avec une infinité de thermostats.

• L'entropie échangée s'écrit : $S_e = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_e}{T_e}$

avec $\delta Q_e = m \cdot c_e \cdot dT$ et $T_i = 280 \text{ K}$, $T_f = 291 \text{ K}$.

La température du thermostat est $T_e = 291 \text{ K}$, constante.

On déduit : $S_e = \frac{m \cdot c_e \cdot (T_f - T_i)}{T_e} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \times 4185 \times (291 - 280)}{291}$

$$S_e = 3,164 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• La variation d'entropie de l'eau s'exprime sous la forme :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T}$$

T étant maintenant variable de l'état initial à l'état final.

$$\Delta S = \int_{280}^{291} \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T} = m \cdot c_e \cdot \ln \frac{291}{280} = 3,225 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• Finalement $S_c = \Delta S - S_e = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$ pour une évolution irréversible par transfert thermique.

Exercice 7



Avant de calculer la variation d'entropie, il faut déterminer l'état final, notamment la température finale T_f ; on considère que pour ce système, isolé, il n'y a pas d'échanges avec l'extérieur.

• Le mélange s'effectue à pression constante d'où $Q_p = \Delta H = 0$ puisque l'ensemble est thermiquement isolé.

$$\Delta H = 0 = m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - T_2).$$

On déduit : $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 293 \text{ K}$ (20 °C).



Le système étant isolé, la création d'entropie est assimilée à la variation d'entropie ΔS .

• La variation d'entropie du système est la somme des variations d'entropie des deux masses d'eau :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 \cdot c_e \cdot dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{m_2 \cdot c_e \cdot dT}{T}$$

$$\Delta S = m_1 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S = 1 \times 4185 \times \ln \frac{283}{273} + 1 \times 4185 \times \ln \frac{283}{293}$$

$$\Delta S = 5,22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• Le système étant isolé, $S_c = \Delta S = + 5,22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$.

L'évolution est irréversible par diffusion de molécules d'eau lors du mélange.

Exercice 8



Le système est isolé ; il n'y a pas d'échange avec l'extérieur.
Notamment, à pression constante, $Q_p = 0$ et $Q_p = \Delta H$.

• Le mélange s'effectue à pression constante : $Q_p = \Delta H = 0$ puisque l'ensemble est thermiquement isolé.

$$\Delta H = 0 = (m_1 \cdot c_e + C) \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_{pe} \cdot (T_f - T_2)$$

$$T_f = \frac{(m_1 \cdot c_e + C) \cdot T_1 + m_2 \cdot c_{Fe} \cdot T_2}{m_1 \cdot c_e + C + m_2 \cdot c_{Fe}} = \frac{(0,2 \times 4185 + 150) \times 293 + 0,1 \times 452 \times 353}{0,2 \times 4185 + 150 + 452 \times 0,1}$$

$$T_f = 295,6 \text{ K.}$$

 L'ensemble est isolé donc $S_c = 0$. L'entropie, fonction d'état, est une grandeur extensive.

Variation de l'ensemble {eau + calorimètre} :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{(m_1 \cdot c_e + C) \cdot dT}{T} = (m_1 \cdot c_e + C) \cdot \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = (0,200 \times 4185 + 150) \times \ln \frac{295,6}{293} = + 8,81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Variation d'entropie du fer :

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{m_2 \cdot c_{Fe} \cdot dT}{T} = m_2 \cdot c_{Fe} \cdot \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_2 = 0,100 \times 452 \times \ln \frac{295,6}{353} = - 8,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'ensemble {fer + eau + calorimètre} étant isolé, $S_c = \Delta S_1 + \Delta S_2 = + 0,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$ pour une évolution irréversible.

Il y a irréversibilité par diffusion thermique.

Niveau 2

Exercice 9

 Le lac reste à température constante et joue le rôle de thermostat.

La variation d'entropie de l'eau versée est :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_c} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = m \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_c}{T_i} = 1 \times 4185 \times \ln \frac{278}{333} = - 755,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie échangée est :

$$S_c = \int_{T_i}^{T_c} \frac{m \cdot c_e \cdot dT}{T_c} \quad \text{avec } T_c = 278 \text{ K la température du lac}$$

$$S_c = \frac{m \cdot c_e \cdot (T_c - T_i)}{T_c} = \frac{1 \times 4185 \times (278 - 333)}{278} = - 828,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

 L'entropie échangée est opposée à la variation d'entropie du lac.

La création d'entropie est :

$$S_c = \Delta S - S_c = + 72,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

L'évolution est irréversible par diffusion thermique.

Exercice 10

 Il ne s'agit pas de calculer ici une création d'entropie mais seulement de déterminer les variations de l'entropie S , fonction d'état, lors des différentes évolutions.

• **Évolution AB isotherme : $T_A = T_B$**

La relation générale donnant la variation d'entropie d'un gaz parfait se simplifie sous la forme :

$$\Delta S_A^B = C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_A^B = 1 \times 8,32 \times \ln \frac{41,6}{166} = -11,51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• **Évolution BC isochore : $V_B = V_C$**

La relation générale $\Delta S_B^C = C_V \cdot \ln \frac{T_C}{T_B} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_C}{V_B}$ se simplifie sous la forme :

$$\Delta S_B^C = C_V \cdot \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_C}{T_B} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \times \ln \frac{250,2}{1000}$$

$$\Delta S_B^C = -28,82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• **Évolution CA isobare**

L'utilisation de l'expression générale $\Delta S_C^A = C_V \cdot \ln \frac{T_A}{T_C} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_A}{V_C}$ conduit à :

$$\Delta S_C^A = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_A}{T_C} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_A}{V_C} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \cdot \ln \frac{1000}{250,2} + 1 \times 8,32 \times \ln \frac{166}{41,6}$$

$$\Delta S_C^A = +40,33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On vérifie que : $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_A^B + \Delta S_B^C + \Delta S_C^A = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 11



Il est possible de calculer S_e , l'entropie échangée, en considérant que $S_e = -\Delta S_{\text{étuve}}$ mais il est préférable d'étudier un système {gaz + étuve}, isolé, pour lequel $\Delta S = S_c$.

Le récipient étant rigide, l'évolution est isochore. On déduit, pour le gaz, à partir de la relation générale :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{p_A \cdot V_A}{T_A} \cdot \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} = 0,1092 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• L'étuve reste à la température $T_e = T_B = 333 \text{ K}$. Le gaz reçoit un transfert thermique :

$$Q = \Delta U = C_V \cdot (T_B - T_A) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A).$$



Pour calculer $\Delta S_{\text{étuve}}$, il faut considérer le transfert thermique reçu par l'étuve, opposé à celui-ci.

L'étuve reçoit donc un transfert thermique $-Q = -\frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A)$ d'où sa variation d'entropie :

$$\Delta S_{\text{étuve}} = \frac{-Q}{T_e} = -\frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{T_B - T_A}{T_B} = -\frac{p_A \cdot V_A}{T_A} \cdot \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{T_B - T_A}{T_B} = -0,1025 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• L'ensemble {gaz + étuve} étant isolé :

$$S_c = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{étuve}} = +6,7 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

Il y a irréversibilité par transfert thermique.

Exercice 12



Exprimer dS en fonction des variables désirées, puis intégrer.

a) La variation d'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{dU - \delta W}{T} = C_v \cdot \frac{dT}{T} + p \cdot \frac{dV}{T} = C_v \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = n \cdot R \cdot \left[\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right]$$

En intégrant :

$$\Delta S_A^B = n \cdot R \cdot \left[\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

b) À partir de l'équation d'état du gaz parfait $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, on tire $\ln p + \ln V = \ln(n \cdot R) + \ln T$,

et en dérivant $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$.

On reporte $\frac{dT}{T}$ dans l'expression de dS précédente :

$$dS = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dp}{p} + \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dV}{V} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dp}{p} + \frac{n \cdot R \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{dV}{V} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \left[\frac{dp}{p} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} \right]$$

$$\Delta S_A^B = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \left[\ln \frac{p_B}{p_A} + \gamma \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \right]$$

c) On reporte maintenant $\frac{dV}{V}$ dans l'expression initiale de dS :

$$dS = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dp}{p}$$

$$dS = n \cdot R \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dp}{p} = n \cdot R \cdot \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right]$$

$$\Delta S_A^B = n \cdot R \cdot \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} - \ln \frac{p_B}{p_A} \right]$$

Exercice 13

Il est possible d'utiliser la relation générale donnant la variation d'entropie en variables T et V mais il peut aussi être commode d'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{avec} \quad \delta Q_{rev} = dH = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT \quad \text{à pression constante}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_A^B = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

D'autre part :

$$\begin{cases} n \cdot R = \frac{p_A \cdot V_A}{T_A} & (\text{loi des gaz parfaits}) \\ \frac{p_A \cdot V_A}{T_A} = \frac{p_B \cdot V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \frac{V_B \cdot p_B}{V_A \cdot p_A} = \frac{V_B}{V_A} = 2. \end{cases}$$

On déduit :

$$\Delta S_A^B = \frac{p_A \cdot V_A}{T_A} \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S_A^B = \frac{10^3 \times 10^{-3}}{293} \times \frac{1,33}{1,33 - 1} \times \ln 2 = 0,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 14

La relation générale donnant la variation d'entropie d'un gaz parfait en variables T et V s'écrit :

$$\Delta S_A^B = C_v \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

a) L'évolution étant isotherme :

$$\Delta S_A^B = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

On déduit :

$$\Delta S_A^B = 1 \times 8,32 \times \ln \frac{1}{2} = -5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) L'évolution étant isochore :

$$\Delta S_A^B = C_V \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S_A^B = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}.$$

Application numérique : $\Delta S_A^B = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \times \ln 2 = 14,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$



Il ne s'agit que du calcul d'une variation d'entropie et sans autre précision, il n'est pas demandé l'entropie créée.

Exercice 15



On connaît la variation de pression et on sait que T est constante. Utiliser l'expression de l'entropie en variables T et p .

La détente de Joule Thomson est à enthalpie constante et comme pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température, on déduit :

$$\Delta T = T_B - T_A = 0.$$

En utilisant l'expression de la variation d'enthalpie du gaz parfait en variables T et p , il vient :

$$\Delta S_A^B = n \cdot R \cdot \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} - \ln \frac{p_B}{p_A} \right] = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$$\Delta S_A^B = -1 \times 8,32 \times \ln \frac{1}{1,5} = +3,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le système étant isolé, $S_e = 0 \Rightarrow S_c = \Delta S_A^B = +3,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$

La diffusion de matière sous l'effet d'une différence de pression explique l'irréversibilité de l'évolution.

Exercice 16

Lors d'une détente de Joule Gay-Lussac, l'énergie interne reste constante : $\Delta U = 0$, et pour un gaz parfait, $\Delta T = 0$.

La variation d'entropie du gaz parfait est identique à celle d'une détente réversible entre les mêmes états.

On simplifie la relation générale donnant la variation d'entropie en variables T et V :

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{p \cdot V_A}{T} \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = \frac{2 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{298} \times \ln \frac{1+5}{1} = 1,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$



On applique le deuxième principe au système comprenant les deux récipients et le gaz parfait : un tel système est isolé.

Le système {gaz + récipients} étant isolé, l'entropie échangée est nulle : $S_e = 0$. On déduit :

$$S_c = \Delta S = +1,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

Il y a irréversibilité par diffusion de matière dans le vide.

Hidden page

$$\frac{p_1 + V}{R \cdot T} + \frac{p_2 + V}{R \cdot T} = \frac{p' \cdot 2V}{R \cdot T} \text{ d'où :}$$

$$p' = \frac{p_1 + p_2}{2} = 1 \text{ bar.}$$

- 2) La variation de l'entropie de chacune des fractions de gaz s'obtient en envisageant une évolution réversible jusqu'au même état final :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_1 = n_1 \cdot R \cdot \ln \frac{2V}{V} = n_1 \cdot R \cdot \ln 2 = \frac{p_1 \cdot V}{T} \cdot \ln 2 \\ \Delta S_2 = n_2 \cdot R \cdot \ln \frac{2V}{V} = n_2 \cdot R \cdot \ln 2 = \frac{p_2 \cdot V}{T} \cdot \ln 2. \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \frac{(p_1 + p_2) \cdot V}{T} \cdot \ln 2 = \frac{(1,1 + 0,9) \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{300} \times \ln 2 = 0,46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'ensemble étant isolé, l'entropie échangée est nulle car :

$$S_c = \Delta S_{\text{total}} = + 0,46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

Il y a irréversibilité par diffusion de particules, par mélange de molécules, bien que celles-ci soient des molécules d'un même gaz.



Le fait qu'il s'agisse de molécules de deux gaz différents ou de molécules d'un même gaz conduit au même raisonnement et au même type de résultat.

Exercice 19

- 1) a) La compression du gaz parfait est réversible ; on peut utiliser les lois de Laplace :

$$2p \cdot (V')^\gamma = p \cdot V^\gamma \Rightarrow V' = V \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0,61 \text{ L.}$$

La loi des gaz parfaits permet d'écrire (conservation de la matière) :

$$T' = T \cdot \frac{V'}{V} \cdot \frac{p'}{p} = 298 \times \frac{0,61}{1} \times \frac{1}{0,5} = 363 \text{ K.}$$

- b) L'évolution est adiabatique et réversible donc isentropique : $\Delta S = 0$. Le gaz n'échange pas d'énergie par transfert thermique : l'entropie échangée est nulle.

La création d'entropie est donc nulle pour cette évolution réversible.

- 2) a) Les lois de Laplace ne sont plus applicables, l'évolution est irréversible.



Les lois de Laplace ne sont applicables qu'à une évolution adiabatique, réversible du gaz parfait.

L'évolution étant toujours adiabatique :

$$\Delta U = W = - \int_V^{V''} p_{\text{ext}} \cdot dV = 2p \cdot (V - V'').$$

$$\text{D'une autre façon : } \Delta U = C_v \cdot \Delta T = \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{2p \cdot V'' - p \cdot V}{\gamma - 1}.$$

L'égalité $2p \cdot (V - V'') = \frac{2p \cdot V'' - p \cdot V}{\gamma - 1}$ conduit à :

$$V'' = \frac{2\gamma - 1}{2\gamma} \cdot V = \frac{2 \times 1,4 - 1}{2 \times 1,4} \cdot 1 = 0,64 \text{ L.}$$

$$\text{On déduit : } T'' = T \cdot \frac{V''}{V} \cdot \frac{p''}{p} = 298 \times \frac{0,64}{1} \times \frac{1}{0,5} = 381 \text{ K.}$$

- b) L'entropie créée est égale à la variation d'entropie du gaz (l'entropie échangée est nulle).

Hidden page

La relation $\Delta U = 0$ conduit alors à : $n_1 \cdot T_1'' + n_2 \cdot T_2'' = (n_1 + n_2) \cdot T$
 $T_1'' = T_2'' = T = 298 \text{ K}$.

On obtient également $p'' = \frac{p}{2} = 0,5 \text{ bar}$, comme précédemment.

- b) En appliquant ces résultats à l'expression de la variation d'entropie, il vient, puisque le système global est toujours isolé :

$$\Delta S'' = \Delta S_1'' + \Delta S_2'' = -n_1 \cdot R \cdot \ln \frac{p''}{p} - n_2 \cdot R \cdot \ln \frac{p''}{p}$$

$$\Rightarrow S_c'' = \Delta S'' = -n \cdot R \cdot \ln \frac{p''}{p} = \frac{p \cdot V}{T} \cdot \ln 2$$

$$\Rightarrow S_c'' = \frac{1 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{298} \cdot \ln 2 = 0,233 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- 3) $S_c'' > S_c'$, l'évolution (2) est plus « irréversible » que l'évolution (1). En effet, si on laisse, après l'évolution de la première question, les transferts thermiques s'effectuer entre les deux compartiments, la température finit par s'uniformiser.

L'évolution de l'état (p', V_1', V_2') à l'état (p'', V_1'', V_2'') est donc une évolution irréversible, ce qui correspond bien à $S_c'' - S_c' > 0$.

Machines thermiques dithermes

Introduction

Une machine thermique est un dispositif destiné à réaliser des transferts d'énergie. Un fluide thermique y décrit un cycle de transformations en échangeant de l'énergie, par transfert thermique, avec une ou plusieurs sources.

L'énoncé de Thomson du deuxième principe de la thermodynamique permet de montrer (voir le chapitre 4) qu'une machine thermique en contact avec une seule source (appelée machine monotherme) ne peut effectivement fournir du travail : le travail est nécessairement effectivement reçu ($W > 0$). Pour un tel cycle monotherme, $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q = 0$ donc le transfert thermique reçu est négatif ($Q < 0$).



Une telle machine monotherme peut fonctionner en recevant effectivement du travail et en fournissant effectivement de l'énergie par transfert thermique. Elle est sans intérêt pratique.

Dans ce chapitre, on considère des machines dithermes pour lesquelles le fluide thermique constitue un système fermé. Les différents modes de fonctionnement sont le moteur thermique, le réfrigérateur et la pompe à chaleur.

Plan du chapitre 5

| | |
|---|-----|
| A. Généralités sur les machines dithermes | 140 |
| B. Moteur thermique ditherme | 141 |
| C. Réfrigérateur et pompe à chaleur dithermes..... | 143 |
| D. Sources de températures variables | 146 |
| E. Un exemple de cycle réel : le moteur à explosion | 147 |
| Méthodes | |
| L'essentiel ; mise en œuvre | 150 |
| Énoncés des exercices..... | 154 |
| Indications | 157 |
| Solutions des exercices | 158 |

A. Généralités sur les machines dithermes

A.1. Fonctionnement des machines thermiques dithermes

Définition 1

Une **machine thermique** est un dispositif dans lequel un fluide décrit un cycle de transformations.

Définition 2

Une **machine thermique ditherme** échange de l'énergie, par transfert thermique, avec deux sources de chaleur.

Ces deux sources, appelées **source froide** et **source chaude**, sont aux températures respectives T_f et T_c telles que $T_f < T_c$. Le fluide décrivant le cycle reçoit les transferts thermiques Q_f et Q_c de la part des sources, et reçoit dans le même temps un travail W .

A.2. L'inégalité de Clausius

Pour un cycle : $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_f + Q_c = 0$
 $\Delta S_{\text{cycle}} = 0.$

Dans le cas où les sources de chaleur sont des thermostats de températures constantes T_f et T_c , l'entropie échangée lors du cycle s'écrit :

$$S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}.$$

En appliquant le deuxième principe de la thermodynamique :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = S_e + S_c \quad \text{avec} \quad S_c \geq 0.$$

On déduit :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0.$$

Propriété 1

Inégalité de Clausius

Pour une machine thermique ditherme, les échanges d'énergie par transfert thermique sont tels que :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0^2.$$

Si le cycle est décrit de façon réversible, on a :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0.$$

A.3. Classification des machines dithermes

Parmi les machines thermiques, on distingue :

- les **moteurs thermiques** qui fournissent effectivement du travail, c'est-à-dire que le travail reçu est tel que $W < 0$;
- les **réfrigérateurs** et les **pompes à chaleur** qui reçoivent effectivement du travail, c'est-à-dire que le travail reçu est tel que $W > 0$.

1. Les températures T_c et T_f sont ici supposées constantes. Nous étudierons le cas de sources de températures variables au paragraphe D.

2. Dans le cas où le nombre de sources est supérieur à deux, la relation de Clausius s'exprime sous la forme généralisée :

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leq 0.$$

Definition 3

L'**efficacité** d'une machine thermique, notée ϵ , est le rapport (en valeur absolue) du transfert d'énergie utile au transfert d'énergie dépensé pour le fonctionnement.

L'efficacité est donc une grandeur positive, qui dépend de la nature de la machine thermique.

A.4. Le cycle de Carnot

3. Sadi Carnot (1796-1832), physicien français, étudia les deux principes de la thermodynamique. Ne pas confondre avec son homonyme, né en 1837 et devenu président de la République.

4. Les deux évolutions sont adiabatiques et réversibles donc isentropiques.

Le cycle de Carnot³ est un cycle réversible décrit par une machine ditherme en contact avec deux thermostats. Il comporte :

- deux évolutions isothermes aux températures T_f et T_c ,
- deux évolutions adiabatiques⁴.

Figure 1

Représentation d'un cycle de Carnot en coordonnées de Clapeyron.

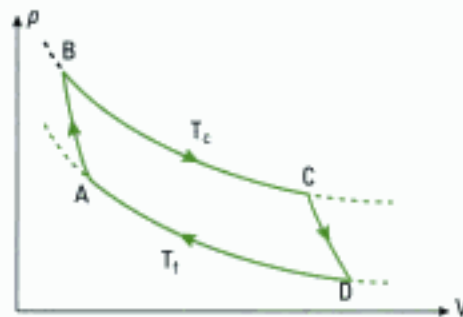
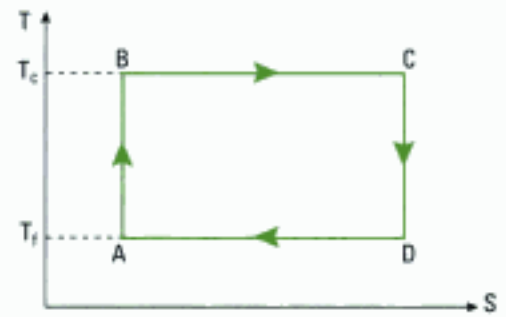


Figure 2

Représentation d'un cycle de Carnot en diagramme entropique.



Definition 4

Un cycle est **moteur** lorsque $W < 0$.

Un cycle moteur est décrit dans le **sens des aiguilles d'une montre** en coordonnées de Clapeyron et en diagramme entropique.

Definition 5

Un cycle est **résistant** lorsque $W > 0$.

Un cycle résistant est décrit dans le **sens trigonométrique** en coordonnées de Clapeyron et en diagramme entropique.

B. Moteur thermique ditherme

B.1. Fonctionnement

Definition 6

Un **moteur thermique ditherme** (fig. 3) est une machine thermique qui :

- fournit effectivement un travail ($W < 0$),
- reçoit effectivement un transfert thermique d'une source chaude ($Q_c > 0$),
- fournit effectivement un transfert thermique à une source froide ($Q_f < 0$).

Figure 3
Les échanges d'énergie d'un moteur thermique ditherme.



B.2. Efficacité thermodynamique

Pour un moteur, l'énergie utile est le travail. L'énergie dépensée est le transfert thermique reçu de la part de la source chaude. On en déduit l'expression de l'efficacité d'un moteur thermique :

$$e = -\frac{W}{Q_c}$$

À partir du premier principe, on déduit :

$$W = -Q_c - Q_f$$

d'où l'expression de l'efficacité :

$$e = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Lorsque les sources de chaleur sont des thermostats, le deuxième principe (représenté par l'inégalité de Clausius) conduit à :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \text{et à} \quad \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

On déduit :

$$e \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

L'égalité (soit $e = 1 - \frac{T_f}{T_c}$) correspond à un cycle réversible composé de deux isothermes de températures T_f et T_c et de deux adiabatiques. L'efficacité est ainsi maximale lorsque le moteur thermique fonctionne de façon réversible suivant un cycle de Carnot.

Propriété 2

Théorème de Carnot relatif au moteur thermique

L'efficacité d'un moteur thermique est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible.

La valeur de l'efficacité maximale, appelée **efficacité de Carnot** e_C , ne dépend que des températures T_c et T_f des thermostats :

$$e_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

5. Cette relation nous montre que l'efficacité d'un moteur thermique est toujours inférieure à 1, résultat logique puisque $|W| < Q_c$.

Tous les moteurs thermiques dithermes réversibles ont ainsi la même efficacité de Carnot.

C.2. Efficacité thermodynamique

Le principe physique de fonctionnement de ces deux machines thermiques est identique mais le but recherché n'est pas le même. Dans les deux cas, l'énergie dépensée est le travail W mais l'énergie utile et donc l'efficacité thermodynamique⁶ diffèrent.

C.2.1 - Efficacité d'un réfrigérateur

Dans le cas d'un un réfrigérateur, l'énergie utile est le transfert thermique Q_f reçu de la source froide. L'efficacité d'un réfrigérateur s'exprime donc par :

$$e_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_f}{W}$$

L'application du premier principe de la thermodynamique $W + Q_f + Q_c = 0$ conduit à :

$$e = \frac{Q_f}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_c}{Q_f}}$$

Lorsque les sources de chaleur sont des thermostats, l'inégalité de

Clausius⁸ $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$ entraîne $-\frac{Q_c}{Q_f} \geq \frac{T_c}{T_f}$, d'où :

$$e \leq \frac{1}{-1 + \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Comme dans le cas du moteur, l'égalité correspond à un cycle réversible composé de deux isothermes de températures T_f et T_c et de deux adiabatiques, donc un cycle de Carnot.

Propriété 3

Théorème de Carnot relatif à un réfrigérateur

L'efficacité maximale d'un réfrigérateur, ou **efficacité de Carnot** e_c , obtenue pour un fonctionnement réversible ne dépend que des températures des sources :

$$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Tous les réfrigérateurs dithermes réversibles ont ainsi la même efficacité de Carnot. L'efficacité d'un réfrigérateur peut être supérieure à 1. Elle est d'autant plus grande (et le réfrigérateur d'autant moins utile) que les températures des sources sont proches.

6. On rappelle que l'efficacité d'une machine thermique est le rapport (en valeur absolue) du transfert d'énergie utile au transfert d'énergie dépensée pour le fonctionnement.

7. Les grandeurs Q_f et W sont positives.

8. Dans la relation de Clausius, l'égalité correspond au cycle décrit de manière réversible.

9. Dans le cas limite où $T_f = T_c$, l'efficacité pourrait être infinie. Cependant, il s'agit d'une efficacité théorique, obtenue pour un fonctionnement réversible, et pas forcément accessible d'un point de vue technologique.

Application 2 Températures des deux sources

1. La température à l'intérieur d'un réfrigérateur réversible est maintenue à 5°C , l'atmosphère extérieure étant à 20°C . Calculer l'efficacité de ce réfrigérateur.
2. Quelle serait son efficacité si la température de la pièce dans laquelle il est placé était à 14°C ? Conclure.

Solution

1. L'efficacité d'un réfrigérateur réversible fonctionnant entre deux thermostats est l'efficacité de Carnot :

$$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{278}{293 - 278} = 18,5.$$

2. Si la température de la pièce était de $14\text{ }^{\circ}\text{C} = 287\text{ K}$, l'efficacité serait :

$$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{278}{287 - 278} = 30,9.$$

L'efficacité est plus grande lorsque les températures des sources sont proches.

C.2.2 - Efficacité d'une pompe à chaleur

L'énergie utile est le transfert thermique effectivement fourni à la source chaude. L'efficacité d'une pompe à chaleur s'exprime donc par :

$$e_{\text{pompe à chaleur}} = -\frac{Q_c}{W}.$$

À partir de l'expression générale $e = -\frac{Q_c}{W}$, l'utilisation du premier principe de la thermodynamique $W + Q_f + Q_c = 0$ conduit à :

$$e = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}}.$$

Lorsque les sources de chaleur sont des thermostats, la relation de

Clausius $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$ entraîne $\frac{Q_f}{Q_c} \geq -\frac{T_f}{T_c}$, d'où :

$$e \leq \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}.$$

Là encore, l'égalité correspond à un cycle réversible composé de deux isothermes de températures T_f et T_c et de deux adiabatiques (cycle de Carnot).

Propriété 4

L'efficacité maximale d'une pompe à chaleur, ou **efficacité de Carnot** e_c , obtenue pour un fonctionnement réversible ne dépend que des températures des sources :

$$e_c = \frac{T_c}{T_c - T_f}.$$

Toutes les pompes à chaleur dithermes réversibles ont ainsi la même efficacité de Carnot.

Comme pour le réfrigérateur, l'efficacité d'une pompe à chaleur peut être supérieure à 1 et cette efficacité est d'autant plus grande que les températures des sources sont proches l'une de l'autre.

Pour une même énergie initiale, il est ainsi plus rentable d'un point de vue énergétique d'utiliser cette énergie pour faire fonctionner une pompe à chaleur que pour alimenter directement un radiateur électrique (voir méthode et exercice 3).

Application 3 Températures des deux sources

1. Une pompe à chaleur réversible fonctionne entre l'atmosphère extérieure et un local d'habitation. Elle maintient la température du local à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La température extérieure est $12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calculer son efficacité.
2. Quelle serait l'efficacité de cette pompe à chaleur si on voulait seulement atteindre la température de $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le local ?

Solution

1. L'efficacité de Carnot d'une pompe à chaleur réversible est donnée par :

$$e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{293}{293 - 285} = 36,6.$$

2. Si le local doit être maintenu à la température de 18°C :

$$e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{291}{291 - 285} = 48,5.$$

Là encore, l'efficacité est plus grande lorsque les températures des sources sont proches.

C.3. Récapitulatif sur l'efficacité des machines thermiques

Il est possible de rassembler tous les résultats dans un tableau pour les différentes machines thermiques dithermes en notant, comme précédemment, Q_c le transfert thermique reçu de la part de la source chaude de température T_c et Q_f le transfert thermique reçu de la part de la source froide de température T_f .

| Machine thermique | W | Q_c | Q_f | Efficacité | Efficacité de Carnot |
|-------------------|-----|-------|-------|----------------------|-------------------------------|
| Moteur | < 0 | > 0 | < 0 | $e = -\frac{W}{Q_c}$ | $e_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ |
| Réfrigérateur | > 0 | < 0 | > 0 | $e = \frac{Q_f}{W}$ | $e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f}$ |
| Pompe à chaleur | > 0 | < 0 | > 0 | $e = -\frac{Q_c}{W}$ | $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ |

D. Sources de températures variables

La température d'une (ou des deux) source(s) peut varier au cours du fonctionnement de la machine thermique ditherme. Il faut alors raisonner sur un cycle infinitésimal :

$$dU = 0 = \delta W + \delta Q_c + \delta Q_f \\ dS = 0.$$

En appliquant le deuxième principe de la thermodynamique, on obtient :

$$\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0 = dS$$

où T_c et T_f sont les températures respectives des sources chaudes et froides au cours du fonctionnement de la machine.

Pour l'ensemble du cycle, la relation de Clausius s'écrit :

$$\int_{T_{c,0}}^{T_{c,finale}} \frac{\delta Q_c}{T_c} + \int_{T_{f,0}}^{T_{f,finale}} \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0.$$

L'égalité correspond à une succession de cycles réversibles élémentaires.

Hidden page

Hidden page

E.3. Efficacité du cycle de Beau de Rochas

Le premier principe permet d'écrire :

$$W + Q_c + Q_f = 0.$$

Le transfert thermique Q_f est négatif et Q_c est positif pour un moteur thermique.

Les évolutions BC et DE étant adiabatiques, il faut étudier les évolutions CD et EB pour identifier Q_f et Q_c . Ce sont des évolutions isochores au cours desquelles le travail échangé est nul. Le transfert thermique est égal à la variation d'énergie interne des gaz (considérés comme parfaits).

Il vient :

$$Q_{CD} = \Delta U_C^D = C_v \cdot (T_D - T_C) = Q_c \quad \text{car } T_D > T_C$$

$$Q_{EB} = \Delta U_E^B = C_v \cdot (T_B - T_E) = Q_f \quad \text{car } T_B < T_E.$$

On déduit :

$$W = -Q_c - Q_f = -C_v \cdot (T_D - T_C) - C_v \cdot (T_B - T_E).$$

L'efficacité de ce cycle moteur s'écrit :

$$\epsilon = -\frac{W}{Q_c} = \frac{C_v \cdot (T_D - T_C) + C_v \cdot (T_B - T_E)}{C_v \cdot (T_D - T_C)} = \frac{(T_D - T_C) + (T_B - T_E)}{(T_D - T_C)}$$

$$\boxed{\epsilon = 1 + \frac{(T_B - T_E)}{(T_D - T_C)}}.$$

Cette efficacité s'exprime souvent en fonction du **rapport volumétrique** (ou **taux de compression**) α :

$$\boxed{\alpha = \frac{V_B}{V_A}}.$$

Il est possible d'éliminer les températures de l'expression de l'efficacité ϵ en écrivant les lois de Laplace en variables T et V pour les adiabatiques réversibles BC et DE :

$$T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_C \cdot V_C^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_D \cdot V_D^{\gamma-1} = T_E \cdot V_E^{\gamma-1}.$$

En utilisant $V_C = V_D = V_A$ et $V_B = V_E$, il vient :

$$\frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \frac{T_D}{T_E} = \left(\frac{V_E}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1}.$$

Finalement :

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_E} = \frac{T_C - T_D}{T_B - T_E} = \alpha^{\gamma-1}.$$

En reportant dans l'expression de l'efficacité, il vient :

$$\boxed{\epsilon = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}} = 1 - \alpha^{\gamma-1}}.$$

Il est possible d'estimer un ordre de grandeur de cette efficacité :

- le mélange gazeux contient une grande quantité d'air composé de gaz diatomiques, et le coefficient γ est voisin de 1,4 ;
- le rapport volumétrique est compris habituellement entre 8 et 10.

On obtient dans ces conditions $\epsilon = 0,58$, valeur surestimée si on tient compte des approximations faites.

L'augmentation du rapport volumétrique permet d'augmenter l'efficacité mais une trop grande compression peut amener une inflammation spontanée du mélange (autoallumage).

L'essentiel

✓ Inégalité de Clausius

- Une **machine thermique ditherme** échange de l'énergie, par transfert thermique, avec deux sources de chaleur.
- Lorsque les sources de chaleur froide et chaude sont des thermostats de températures respectives T_f et T_c ($T_f < T_c$), les échanges d'énergie sont tels que :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0.$$

Q_f et Q_c sont les transferts thermiques reçus par le fluide décrivant le cycle de transformations.

- Si le cycle est décrit de façon réversible, la relation de Clausius est l'égalité :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0.$$

- Dans le cas où la température d'une (ou des) source(s) varie(nt), il faut envisager des cycles élémentaires et intégrer la relation de Clausius :

$$\int_{T_{c,0}}^{T_{c,fin}} \frac{\delta Q_c}{T_c} + \int_{T_{f,0}}^{T_{f,fin}} \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0.$$

✓ Cycle de Carnot – Cycles moteur et résistant

- Le cycle de Carnot est un cycle réversible décrit par une machine ditherme. Il comporte :
 - deux évolutions isothermes aux températures T_f et T_c ,
 - deux évolutions adiabatiques.
- Un cycle est **moteur** lorsque $W < 0$. Il est décrit dans le **sens des aiguilles d'une montre** en coordonnées de Clapeyron et en diagramme entropique.
- Un cycle est **résistant** (ou récepteur) lorsque $W > 0$. Il est décrit dans le **sens trigonométrique** en coordonnées de Clapeyron et en diagramme entropique.

✓ Classification des machines thermiques dithermes

- Un **moteur** thermique ditherme :
 - fournit effectivement un travail ($W < 0$),
 - reçoit effectivement un transfert thermique d'une source chaude ($Q_c > 0$),
 - fournit effectivement un transfert thermique à une source froide ($Q_f < 0$).
- Un **réfrigérateur** et une **pompe à chaleur** dithermes :
 - reçoivent effectivement un travail ($W > 0$),
 - fournissent effectivement un transfert thermique à une source chaude ($Q_c < 0$),
 - reçoivent effectivement un transfert thermique d'une source froide ($Q_f > 0$).

✓ Efficacité

- L'**efficacité** d'une machine thermique, notée e , est le rapport (en valeur absolue) du transfert d'énergie utile au transfert d'énergie dépensé pour le fonctionnement.
- L'**efficacité d'un moteur thermique** est définie par :

$$e = -\frac{W}{Q_c}.$$

Lorsque les sources de chaleur sont des thermostats, d'après l'inégalité de Clausius :

$$e \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

L'efficacité est maximale si le moteur thermique fonctionne de façon réversible entre ces deux thermostats. L'efficacité correspondante, ou **efficacité de Carnot**, est :

$$e_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Tous les moteurs dithermes réversibles ont la même efficacité de Carnot.

• L'**efficacité d'un réfrigérateur** s'exprime par :

$$e_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_f}{W}$$

L'efficacité maximale d'un réfrigérateur, ou **efficacité de Carnot** e_C , obtenue pour un fonctionnement réversible entre deux thermostats, ne dépend que des températures des sources :

$$e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

• L'**efficacité d'une pompe à chaleur** s'exprime par :

$$e_{\text{pompe à chaleur}} = -\frac{Q_c}{W}$$

L'efficacité maximale d'une pompe à chaleur, ou **efficacité de Carnot** e_C , obtenue pour un fonctionnement réversible entre deux thermostats, ne dépend que des températures des sources :

$$e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

• Récapitulatif

Pour les différentes machines thermiques dithermes :

| Machine thermique | W | Q _c | Q _f | Efficacité | Efficacité de Carnot |
|-------------------|-----|----------------|----------------|----------------------|-------------------------------|
| Moteur | < 0 | > 0 | < 0 | $e = -\frac{W}{Q_c}$ | $e_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ |
| Réfrigérateur | > 0 | < 0 | > 0 | $e = \frac{Q_f}{W}$ | $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ |
| Pompe à chaleur | > 0 | < 0 | > 0 | $e = -\frac{Q_c}{W}$ | $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ |

Mise en œuvre

Méthode

Comment calculer l'efficacité d'une machine thermique ?

On veut calculer l'efficacité d'une machine thermique ditherme fonctionnant entre deux sources de chaleur (thermostats ou non).

→ Savoir faire

- 1 Bien schématiser le fonctionnement de la machine thermique étudiée.
- 2 Écrire le premier principe et le deuxième principe appliqués au fluide thermique décrivant le cycle. Les écrire sous une forme intégrée si possible, ou sous une forme élémentaire si les sources ont des températures variables.
- 3 Déterminer les transferts thermiques reçus par le fluide thermique.
Attention, on ne peut souvent accéder à ces transferts thermiques qu'après avoir calculé les transferts thermiques reçus par les sources, dans la mesure où on connaît les capacités thermiques des sources et où l'on n'a aucune information sur le fluide thermique.
Penser à vérifier que les signes des résultats obtenus sont conformes à la machine étudiée.
- 4 Dédire le travail reçu par le fluide thermique.
Attention au vocabulaire : de nombreux exercices évoquent un travail « fourni » et il importe alors de changer de signe (implicitement, on passe de la convention « récepteur » à la convention « générateur » comme en électricité).
- 5 Déterminer l'efficacité de la machine thermique en utilisant la définition appropriée.

→ Application

On utilise une pompe à chaleur réversible pour chauffer l'eau d'une piscine de volume 100 m^3 , initialement à 15°C . La source froide est constituée par l'atmosphère, à 15°C également.

On porte la température de l'eau de la piscine à 23°C . Déterminer l'efficacité de cette pompe à chaleur.

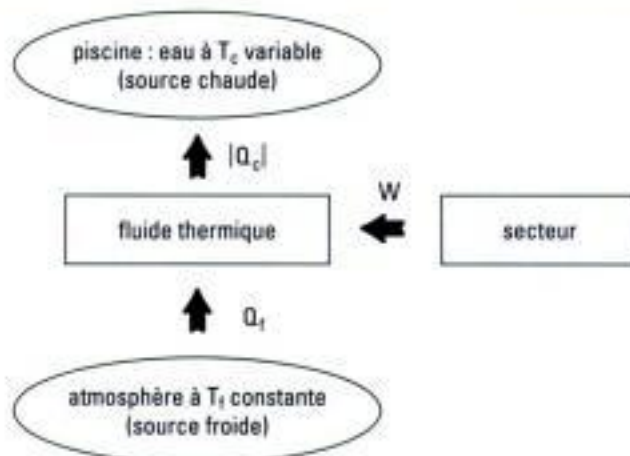
Quelle serait la température atteinte par l'eau si le travail W était directement utilisé pour chauffer l'eau par effet Joule (radiateur électrique) ?

Données :

- masse volumique de l'eau $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solution

- 1 Il s'agit d'une pompe à chaleur. Le mode de fonctionnement en est le suivant :



- 2 Le premier principe s'écrit :

$$W + Q_c + Q_f = 0.$$

Le deuxième principe, pour un cycle élémentaire réversible, s'exprime par :

$$\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = 0.$$

Hidden page

Hidden page

Ex. 10 Moteur thermique avec deux sources de températures variables

Un moteur thermique réversible fonctionne entre deux sources de même capacité thermique $C = 400 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ dont les températures, T_c et T_f ($T_f < T_c$), varient.

Les températures initiales des sources sont respectivement $T_{c,0} = 373 \text{ K}$ et $T_{f,0} = 285 \text{ K}$.

- 1) Dédurre d'un bilan entropique la relation entre les températures T_c , T_f , $T_{c,0}$ et $T_{f,0}$.
- 2) Calculer la température T_0 commune aux deux sources quand le moteur s'arrête de fonctionner.
- 3) Calculer le travail total fourni par le moteur jusqu'à l'arrêt.
- 4) Calculer l'efficacité ε de ce moteur.
- 5) Calculer l'efficacité ε' que l'on aurait obtenue pour ce moteur si l'on avait maintenues constantes les températures initiales des sources.

Ex. 11 Réfrigérateur irréversible

Un réfrigérateur fonctionne de façon réversible entre deux sources de températures $T_c = 300 \text{ K}$ et $T_f = 263 \text{ K}$. On note Q_c et Q_f les transferts thermiques reçus de la part des sources et W le travail reçu.

- 1) Calculer l'efficacité de ce réfrigérateur.
- 2) En réalité, il existe des causes d'irréversibilité dans le fonctionnement de la machine.

On constate que le rapport des transferts thermiques Q_c et Q_f est lié au rapport des températures des sources par

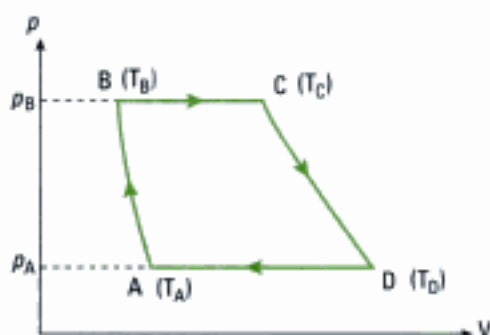
$$\left| \frac{Q_c}{Q_f} \right| = 1,2 \cdot \frac{T_c}{T_f}.$$

Déterminer, dans ce cas, l'efficacité du réfrigérateur.

Ex. 12 Efficacité et taux de compression

On considère le cycle réversible ci-dessous décrit par un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$). Les évolutions AB et CD sont adiabatiques, les évolutions BC et DA sont isobares.

Le rapport $\frac{p_B}{p_A}$, noté a , est appelé taux de compression.



- 1) Le cycle correspond-il à un moteur thermique ou à une machine frigorifique ?
- 2) Exprimer l'efficacité de cette machine en fonction des températures.

- 3) Exprimer l'efficacité de cette machine en fonction de γ et du taux de compression a .

Ex. 13 Fonctionnement d'un moteur entre deux masses d'eau

Un moteur thermique réversible fonctionne entre :

- une masse d'eau $m_c = 500 \text{ kg}$, source chaude à la température initiale $T_{c,0} = 360 \text{ K}$;
- une masse d'eau $m_f = 800 \text{ kg}$, source froide à la température initiale $T_{f,0} = 288 \text{ K}$.

- 1) Calculer la température finale T atteinte lorsque le moteur cesse de fonctionner
- 2) Déterminer pendant la durée du fonctionnement du moteur :
 - a) le transfert thermique Q_c reçu de la part de la source chaude ;
 - b) le transfert thermique Q_f reçu de la part de la source froide ;
 - c) le travail algébrique W reçu par le moteur.

Donnée : la capacité thermique massique de l'eau $c_p = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ex. 14 Efficacité et cycle moteur

Un moteur ditherme fonctionne entre deux thermostats de températures $T_1 = 400 \text{ K}$ et $T_2 = 278 \text{ K}$.

Le fluide thermique est constitué par une mole de gaz parfait (de coefficient γ) décrivant le cycle ci-dessous :

- une détente adiabatique, quasi statique AB ;
 - une compression isotherme, quasi statique BC ;
 - un chauffage à volume constant CA.
- 1) Pour chaque évolution envisagée, exprimer le travail reçu W , le transfert thermique reçu Q et la variation d'entropie ΔS du gaz en fonction de γ , R , T_1 et T_2 .
 - 2) Calculer l'efficacité de ce moteur thermique.
 - 3) Calculer l'efficacité de Carnot d'un moteur réversible qui fonctionnerait entre ces deux sources.

Ex. 15 Pompe à chaleur et source de température variable

Une pompe à chaleur fonctionne réversiblement entre les deux sources suivantes :

- un réservoir d'eau, source chaude de capacité thermique C , l'eau est initialement à la température $T_{c,0} = 288 \text{ K}$;
- l'atmosphère, source froide à la température $T_{f,0} = 288 \text{ K}$, supposée constante.

- 1) À l'aide de la pompe à chaleur, on porte l'eau à la température $T = 320 \text{ K}$. Exprimer le travail fourni à la pompe à chaleur en fonction de C , T , $T_{f,0}$ et $T_{c,0}$.
- 2) Exprimer l'efficacité de cette pompe à chaleur en fonction de T , $T_{f,0}$ et $T_{c,0}$, puis calculer numériquement cette efficacité.

Niveau 3

Ex. 16 Cycle réversible et cycle irréversible

Dans une machine frigorifique dont le fluide est assimilable à un gaz parfait, une mole de fluide parcourant le cycle reçoit un transfert thermique $Q_2 (> 0)$ d'une source froide de température $T_2 = 268 \text{ K}$, et un transfert thermique $Q_1 (< 0)$ d'une source chaude de température $T_1 = 293 \text{ K}$.

Le compresseur délivre dans le même temps un travail W .

1) On suppose, dans un premier temps, que le cycle comprend les transformations réversibles suivantes :

- une compression adiabatique de T_2 à T_1 ,
- une compression isotherme à T_1 ,
- une détente adiabatique de T_1 à T_2 ,
- une détente isotherme à T_2 .

a) Exprimer W en fonction de Q_1 et des températures. Pourquoi est-il impossible d'abaisser la température de la source froide au zéro absolu ?

b) Définir et calculer l'efficacité ϵ du cycle.

2) En réalité, le cycle comprend les transformations suivantes :

- (1) : une compression adiabatique réversible de T_2 à $T_2' = 330 \text{ K}$;
- (2) : un refroidissement isobare de T_2' à T_1 ;
- (3) : une détente adiabatique réversible de T_1 à T_1' ;
- (4) : un échauffement isobare jusqu'à T_2 .

Exprimer l'efficacité ϵ en fonction de T_2 et T_2' et comparer sa valeur à celle du cycle réversible.

Donnée : la capacité calorifique molaire à pression constante du fluide $C_p = 29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 17 Comparaison entre contact direct et machine thermique

On considère deux corps identiques, isolés du milieu extérieur, de capacité calorifique à volume constant commune C et dont les variations d'énergie interne s'expriment sous la forme $dU = C dT$.

1) Les températures initiales des deux corps sont $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$ (avec $T_{1,0} > T_{2,0}$). Ils sont mis en contact thermique, cette opération ayant lieu à volume constant.

a) Exprimer la température finale d'équilibre en fonction de $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

b) Calculer la création d'entropie correspondant à cette opération.

2) On veut maintenant utiliser la différence de température des deux corps précédents pour faire fonctionner un moteur thermique cyclique réversible. Le corps chaud, initialement à la température $T_{1,0}$ constitue alors la source chaude et le corps froid, initialement à $T_{2,0}$ la source froide du système.

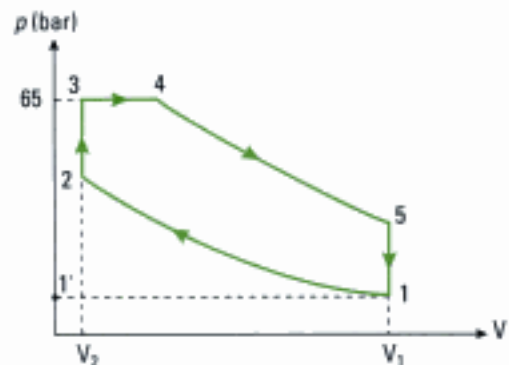
Pour chaque cycle décrit par la machine thermique, on considère que la température des deux corps varie de façon infinitésimale.

a) Calculer la température finale T_f des deux corps en fonction de $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

b) Calculer le travail fourni en fonction de C , $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$.

Ex. 18 Cycle d'un moteur Diesel à double combustion

Dans les moteurs Diesel actuels, à vitesse de rotation élevée, le cycle décrit par l'air est celui représenté sur la figure ci-dessous dans le diagramme de Clapeyron.



Après la phase d'admission de $1'$ à 1 , l'air subit une compression isentropique de 1 à 2 .

Après l'injection de carburant en 2 , la combustion s'effectue d'abord de façon isochore de 2 à 3 puis se poursuit de façon isobare de 3 à 4 .

La phase de combustion est suivie d'une détente isentropique de 4 à 5 puis d'une phase d'échappement isochore de 5 à 1 et de refoulement isobare de 1 à $1'$.

La pression en 1 est 1 bar et la température est 293 K . La pression maximale est 65 bar et la température maximale (en 4) est 2173 K .

On suppose que l'air est un gaz parfait diatomique et on appelle α_V le rapport volumétrique de compression :

$$\alpha_V = \frac{V_1}{V_2} = 19.$$

1) Exprimer en fonction de γ et des différentes températures l'efficacité de ce moteur Diesel.

2) Calculer les températures T_2 , T_3 et T_5 . En déduire la valeur numérique de l'efficacité ϵ .

3) Déterminer le transfert thermique Q_c reçu par une masse d'air d'un kilogramme lors de la combustion de 2 à 4 .

4) Déterminer le transfert thermique Q_f reçu par une masse d'air d'un kilogramme lors de l'évolution de 5 à 1 .

5) Déterminer le travail W reçu par une masse d'air d'un kilogramme au cours d'un cycle.

Donnée : la masse molaire de l'air $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hidden page

Hidden page

Lors du fonctionnement du congélateur, $Q_f = +400 \text{ kJ}$.

Le fonctionnement étant réversible :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0,$$

d'où :

$$Q_c = -T_c \cdot \frac{Q_f}{T_f} = -293 \times \frac{400}{254} = -461,4 \text{ kJ}$$

Q_c étant le transfert thermique reçu par le congélateur de la part de la source chaude.

Le congélateur fournit donc **+ 461,4 kJ** par heure au local.



Dans la relation de Clausius, Q_c et Q_f sont reçues par le fluide thermique.

2) Le premier principe conduit à $W = -Q_c - Q_f = +61,4 \text{ kJ}$ par heure, travail reçu par le congélateur.

Il faut donc fournir au congélateur une puissance :

$$P = \frac{W}{t} = \frac{61,4 \cdot 10^3}{3600} = 17 \text{ W}.$$

Exercice 5

Pour un fonctionnement réversible du congélateur :

$$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f}.$$

$$\text{D'où : } T_c = \frac{T_f}{e_c} + T_f = \frac{255}{6} + 255$$

$$\Rightarrow T_c = 297,5 \text{ K} = 24,5 \text{ °C}.$$

Exercice 6

L'efficacité de Carnot de la pompe à chaleur est :

$$e_c = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{293}{293 - 273} = 14,6.$$

D'une autre façon, l'efficacité s'exprime par :

$$e_c = -\frac{Q_c}{W}.$$

Le travail reçu par la pompe à chaleur est donc :

$$W = \frac{10000}{14,65} = 682 \text{ J par seconde,}$$

soit une puissance de **682 W**.

Exercice 7

1) • La source chaude reste à 293 K, la source froide passe de 293 K à 278 K.

Le transfert thermique reçu par la source froide est $Q = \int_{293}^{278} C \cdot dT$ donc le fluide thermique reçoit :

$$Q_f = -Q = -\int_{293}^{278} C \cdot dT = -50 \times (278 - 293),$$

soit : $Q_f = 750 \text{ kJ}$ en trente minutes.



La température intérieure varie au cours du temps. Il faut donc utiliser la relation de Clausius sous sa forme « élémentaire » et intégrer.

• Le fonctionnement étant réversible :

$$\int \frac{\delta Q_f}{T_f} + \int \frac{\delta Q_c}{T_c} = 0.$$

Comme $T_c = 293 \text{ K}$, il vient :

$$-\int_{293}^{278} C \cdot \frac{dT_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0.$$

On déduit :

$$Q_c = +T_c \cdot C \cdot \ln \frac{278}{293} = +293 \times 50 \times \ln \frac{278}{293}$$

$$Q_c = -770 \text{ kJ}.$$

2) Le travail reçu par le fluide thermique est :

$$W = -Q_c - Q_f = -750 + 770 = +20 \text{ kJ}.$$

Le travail a été reçu en trente minutes, d'où la puissance reçue :

$$P = \frac{W}{t} = \frac{20 \cdot 10^3}{30 \times 60} = 11,1 \text{ W}.$$

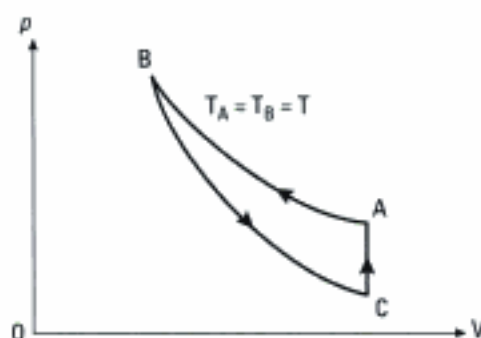
Niveau 2

Exercice 8



Appliquer les méthodes du chapitre 3 en ayant au préalable représenté le cycle.

1) Le cycle se représente comme suit :



On détermine les pressions en A et B par :

$$\begin{cases} p_A = \frac{n \cdot R \cdot T_A}{V_A} \\ p_B = \frac{n \cdot R \cdot T_B}{V_B} = 2 p_A. \end{cases}$$

Il vient :

$$\begin{cases} p_A = \frac{1 \times 8,32 \times 350}{1 \cdot 10^{-3}} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,9 \text{ bar} \\ p_B = 2 p_A = 5,8 \text{ bar}. \end{cases}$$

L'évolution BC étant adiabatique et réversible :

$$p_B \cdot V_B^\gamma = p_C \cdot V_C^\gamma.$$

On déduit :

$$p_C = p_B \cdot \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^\gamma = 5,8 \times \left(\frac{0,5}{1}\right)^{1,4} = 2,2 \text{ bar}.$$

La température en C est donc :

$$T_c = \frac{p_C \cdot V_C}{n \cdot R} = \frac{2,2 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-3}}{1 \times 8,32} = 265 \text{ K}.$$

• Évolution AB

L'évolution est isotherme $\Rightarrow \Delta U_A^B = 0$.

Hidden page

Hidden page

Hidden page

$$\text{Le moteur reçoit donc : } \begin{cases} \delta Q_f = -m_f \cdot c_p \cdot dT_f \\ \delta Q_c = -m_c \cdot c_p \cdot dT_c. \end{cases}$$

Pour le fonctionnement de l'état initial à l'état final, la relation de Clausius conduit à :

$$\int \frac{\delta Q_c}{T_c} + \int \frac{\delta Q_f}{T_f} = - \int_{T_{f,0}}^T m_f \cdot c_p \cdot \frac{dT_f}{T_f} - \int_{T_{c,0}}^T m_c \cdot c_p \cdot \frac{dT_c}{T_c} = 0$$

$$\Rightarrow m_f \cdot \ln \frac{T}{T_{f,0}} + m_c \cdot \ln \frac{T}{T_{c,0}} = 0$$

$$\Rightarrow T = T_{f,0}^{\frac{m_f}{m_c+m_f}} \cdot T_{c,0}^{\frac{m_c}{m_c+m_f}}$$

$$\text{Application numérique : } T = 288^{\frac{800}{800+500}} \times 360^{\frac{500}{800+500}} = 314 \text{ K.}$$

2) a) Transfert thermique reçu par la source chaude :

$$Q_c = -m_c \cdot c_p \cdot (T - T_{c,0}) = -500 \times 4185 \times (314 - 360)$$

$$Q_c = 96,7 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

b) Transfert thermique reçu par la source froide :

$$Q_f = -m_f \cdot c_p \cdot (T - T_{f,0}) = -800 \times 4185 \times (314 - 288)$$

$$Q_f = -86,4 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

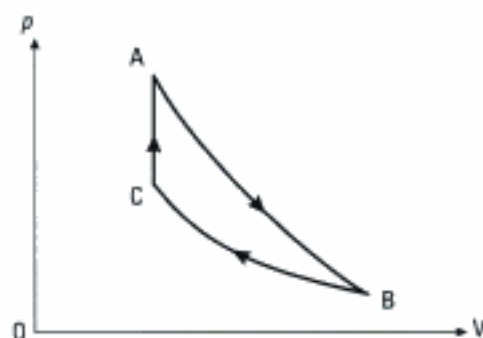
c) Travail reçu :

$$W = -Q_f - Q_c = (-96,7 + 86,4) \cdot 10^6$$

$$W = -10,3 \cdot 10^6 \text{ J.}$$

Exercice 14

1) Représentation du cycle en coordonnées de Clapeyron :



• **Évolution AB adiabatique réversible**

L'évolution étant adiabatique, $Q_{AB} = 0$, et de plus réversible : $\Delta S_A^B = 0$.

Le travail reçu par le gaz parfait s'écrit :

$$W_{AB} = \Delta U_A^B = C_v \cdot (T_B - T_A) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_B - T_A) = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1).$$

• **Évolution BC isotherme**

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température d'où, pour une isotherme : $\Delta U_B^C = 0$.

On déduit :

$$W_{BC} = -Q_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p \cdot dV = -R \cdot T_2 \cdot \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_C}{V_B}$$

$$\Rightarrow W_{BC} = -Q_{BC} = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_A}{V_B}$$



Pour arriver à l'expression demandée, penser à utiliser les autres évolutions, notamment l'adiabatique réversible.

Hidden page

Niveau 3

Exercice 16

1) a) Le cycle est un cycle de Carnot d'où $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$.

Comme $W + Q_1 + Q_2 = 0$, il vient :

$$W = -Q_1 - Q_2 = Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

T_2 s'exprime : $T_2 = -T_1 \cdot \frac{Q_2}{Q_1}$; comme Q_2 est différent de 0, T_2 ne peut tendre que 0 K que si $Q_1 \rightarrow +\infty$, ce qui est impossible.

b) L'efficacité du cycle est :

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{-\frac{T_2}{T_1} - Q_1}{-Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Rightarrow e = \frac{268}{293 - 268} = 10,72.$$

On retrouve bien entendu l'efficacité de Carnot.

2) Le cycle se représente sous la forme :



Analyser Q_1 et Q_2 pour déterminer quel transfert thermique est effectivement reçu.

L'efficacité s'exprime toujours par $e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-Q_2 - Q_1}$

avec :

$$\begin{cases} Q_1 = \Delta H_1 = C_p \cdot (T_1 - T_2') < 0 \\ Q_2 = \Delta H_2 = C_p \cdot (T_2 - T_1') > 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow e = \frac{T_2 - T_1'}{(T_2' - T_1) + (T_1' - T_2)}$$



Utiliser les lois de Laplace pour obtenir l'expression voulue.

Pour les adiabatiques réversibles :

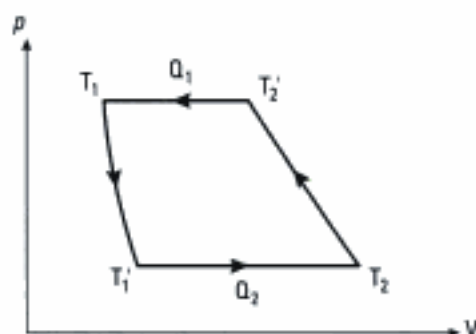
$$\frac{T_1'}{T_1} = \frac{T_2}{T_2'} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

En remplaçant dans l'expression de e :

$$e = \frac{T_2 - T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_2 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 + T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_2} = \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1}$$

$$e = \frac{1}{\frac{T_2'}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_2' - T_2} = \frac{268}{330 - 268} = 4,32.$$

Cette valeur est bien entendu inférieure à l'efficacité de Carnot.



Exercice 17

- 1) a) Soit T_f la température finale. L'ensemble des deux corps est isolé d'où :

$$\Delta U = C \cdot (T_f - T_{1,0}) + C \cdot (T_f - T_{2,0}) = 0.$$

On déduit :

$$T_f = \frac{T_{1,0} + T_{2,0}}{2}.$$

- b) Pour chaque corps, à volume constant, $\delta Q = dU = C \cdot dT$.

D'où, pour l'ensemble des deux corps :

$$\Delta S = \int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{C \cdot dT_1}{T_1} + \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{C \cdot dT_2}{T_2} = C \cdot \ln \frac{T_f}{T_{1,0}} + C \cdot \ln \frac{T_f}{T_{2,0}}$$

$$\Delta S = C \cdot \ln \frac{T_f^2}{T_{1,0} \cdot T_{2,0}} = C \cdot \ln \frac{(T_{1,0} + T_{2,0})^2}{4 \cdot T_{1,0} \cdot T_{2,0}} = S_c > 0.$$

La variation d'entropie est égale à l'entropie créée puisque l'ensemble est un système isolé.

- 2) a) Chaque cycle élémentaire étant réversible : $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$ pour le fluide thermique.

δQ_1 est le transfert thermique reçu par le fluide de la part de la source chaude : $\delta Q_1 = -C \cdot dT_1$.

De même, $\delta Q_2 = -C \cdot dT_2$ est le transfert thermique de la part de la source froide.

On déduit : $-C \cdot \frac{dT_1}{T_1} - C \cdot \frac{dT_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} = 0$.

En intégrant : $\int_{T_{1,0}}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_{2,0}}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_{1,0}} + \ln \frac{T_f}{T_{2,0}} = 0$.

Finalement :

$$T_f = \sqrt{T_{1,0} \cdot T_{2,0}}.$$

- b) Le fluide reçoit $Q_1 = -C \cdot (T_f - T_{1,0})$ de la part de la source chaude et $Q_2 = -C \cdot (T_f - T_{2,0})$ de la part de la source froide.

On déduit : $W = -Q_1 - Q_2 = C \cdot (2 \cdot T_f - T_{1,0} - T_{2,0})$.

W est le travail reçu par le fluide thermique, donc le travail fourni demandé est :

$$-C \cdot (2 \sqrt{T_{1,0} \cdot T_{2,0}} - T_{1,0} - T_{2,0}).$$



Bien faire la distinction entre le travail reçu par le fluide (qui apparaît dans les relations de thermodynamique) et le travail fourni : ils diffèrent bien entendu par leur signe.

Exercice 18

- 1) L'efficacité est $e = -\frac{W}{Q_{\text{reçu}}}$.

$$\text{Or } T_3 > T_2 ; T_4 > T_3 ; T_5 > T_1 \Rightarrow \begin{cases} \bullet \text{ évolution } 2 \rightarrow 3 \text{ isochore} \\ Q_{2-3} = \Delta U_2^3 = C_V \cdot (T_3 - T_2) > 0 \\ \bullet \text{ évolution } 3 \rightarrow 4 \text{ isobare} \\ Q_{3-4} = \Delta H_3^4 = C_p \cdot (T_4 - T_3) > 0 \\ \bullet \text{ évolution } 5 \rightarrow 1 \\ Q_{5-1} = \Delta U_5^1 = C_V \cdot (T_1 - T_5) < 0 \end{cases}$$

Le transfert thermique reçu est donc égal à : $Q_{2-3} + Q_{3-4}$.

Le premier principe conduit à : $W + Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{5-1} = 0$.

On déduit :

$$e = \frac{W}{Q_{2-3} + Q_{3-4}} = \frac{Q_{2-3} + Q_{3-4} + Q_{5-1}}{Q_{2-3} + Q_{3-4}} = 1 + \frac{Q_{5-1}}{Q_{2-3} + Q_{3-4}} = 1 + \frac{C_V \cdot (T_1 - T_5)}{C_V \cdot (T_3 - T_2) + C_p \cdot (T_4 - T_3)}$$

Pour un gaz parfait, $C_v = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1}$, d'où :

$$e = 1 + \frac{T_1 - T_5}{T_3 - T_2 + \gamma \cdot (T_4 - T_3)}$$

2) • De 1 à 2, l'évolution est isentropique d'où $T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$ (loi de Laplace).

On déduit : $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ avec $\gamma = 1,4$ pour un gaz parfait diatomique. Il vient :

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{0,4} = 293 \times (19)^{0,4} = 951 \text{ K.}$$

• La conservation de la quantité de matière $\frac{p_3 \cdot V_3}{T_3} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$, avec $V_3 = V_2$ conduit à $T_3 = T_2 \cdot \frac{p_3}{p_2}$.

La pression p_2 se déduit de l'évolution précédente, isentropique :

$$\begin{aligned} p_1 \cdot V_1^\gamma &= p_2 \cdot V_2^\gamma \Rightarrow p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 1 \times (19)^{1,4} = 61,7 \text{ bar} \\ \Rightarrow T_3 &= 951 \times \frac{65}{61,7} = 1002 \text{ K.} \end{aligned}$$

• L'évolution 4 → 5 est également isentropique, d'où les équations :

$$\begin{cases} \text{loi de Laplace} & T_4^\gamma \cdot p_4^{1-\gamma} = T_5^\gamma \cdot p_5^{1-\gamma} \\ \text{conservation de la matière} & \frac{p_4 \cdot \mathcal{N}_4}{T_4} = \frac{p_5 \cdot \mathcal{N}_5}{T_5} \end{cases}$$

Le système de deux équations à deux inconnues T_5 et p_5 conduit à :

$$T_5 = T_4^\gamma \cdot p_4^{1-\gamma} \cdot \frac{T_1^{1-\gamma}}{p_1^{1-\gamma}} = 2173^{1,4} \times 65^{1-1,4} \times \frac{293^{1-1,4}}{1^{1-1,4}} = 912 \text{ K.}$$

• On déduit :

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

$$\Rightarrow e = 1 - \frac{912 - 293}{(1002 - 951) + 1,4 \times (2173 - 1002)} = 0,63.$$

3) Le transfert thermique Q_c est tel que $Q_c = Q_{2-3} + Q_{3-4} = C_v \cdot (T_3 - T_2) + C_p \cdot (T_4 - T_3)$.

$$\text{Pour un gaz parfait diatomique : } \begin{cases} C_v = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \\ C_p = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R = \frac{n \cdot \gamma \cdot R}{\gamma - 1} \end{cases}$$

La quantité de matière n se déduit du fait que la masse d'air envisagée est 1 kg alors que la masse molaire de l'air est $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$n = \frac{1000}{29} = 34,5 \text{ mol.}$$

$$\text{Finalement : } Q_c = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_3 - T_2) + \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_4 - T_3).$$

$$\Rightarrow Q_c = \frac{5}{2} \times 34,5 \times 8,32 \times (1002 - 951) + \frac{7}{2} \times 34,5 \times 8,32 \times (2173 - 1002)$$

$$\Rightarrow Q_c = 1212 \text{ kJ.}$$

4) Le transfert thermique Q_f est tel que $Q_f = Q_{5-1} = C_v \cdot (T_1 - T_5)$.

$$Q_f = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_1 - T_5) = \frac{5}{2} \times 34,5 \times 8,32 \times (293 - 912)$$

$$\Rightarrow Q_f = -444 \text{ kJ.}$$

5) Le travail reçu se déduit du premier principe :

$$W = -Q_c - Q_f = -1212 + 444 = -768 \text{ kJ.}$$

Changement d'état d'un corps pur

Introduction

Un corps pur est formé d'un seul constituant. Il peut exister sous trois états physiques (sous trois phases) : solide, liquide, vapeur. Le passage d'un état physique à un autre est une transition de phase ou changement d'état.

L'étude thermodynamique des changements d'état physique offre un grand intérêt pratique lorsqu'on s'intéresse :

- aux machines thermiques (réfrigérateurs, ...),
- au conditionnement de gaz en bouteilles sous forme condensée (propane, butane, ...),
- aux fluides supercritiques (décaféination, teinture, extractions fines, ...).

Plan du chapitre 6

A. Équilibre physique d'un corps pur

- | | |
|---|-----|
| 1. Les changements d'état d'un corps pur | 170 |
| 2. Diagramme d'état d'un corps pur | 170 |
| 3. Limite et pente de la courbe de fusion | 172 |

B. Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'un corps pur

- | | |
|---|-----|
| 1. Enthalpies de changement d'état | 172 |
| 2. Entropies de changement d'état | 173 |
| 3. Relations entre grandeurs de changement d'état | 173 |
| 4. Passage d'un état à un autre | 173 |

C. Étude de l'équilibre liquide-vapeur – Isothermes d'Andrews

- | | |
|---|-----|
| 1. Représentation d'une isotherme en coordonnées de Clapeyron | 174 |
| 2. Courbe de saturation | 174 |
| 3. Isotherme critique | 175 |
| 4. Théorème des moments | 175 |

Méthodes

- | | |
|-----------------------------------|-----|
| L'essentiel ; mise en œuvre | 177 |
|-----------------------------------|-----|

| | |
|------------------------------------|-----|
| <i>Énoncés des exercices</i> | 181 |
|------------------------------------|-----|

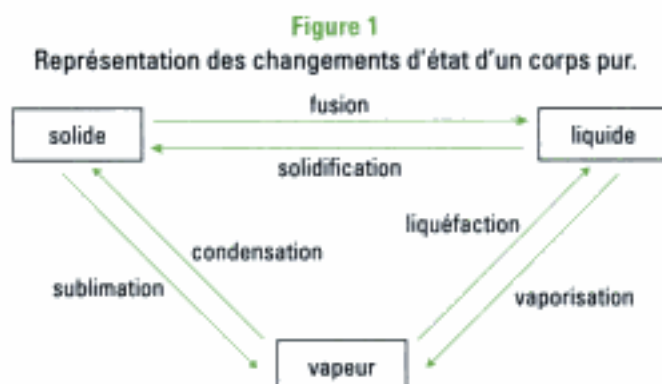
| | |
|--------------------------|-----|
| <i>Indications</i> | 183 |
|--------------------------|-----|

| | |
|--------------------------------------|-----|
| <i>Solutions des exercices</i> | 184 |
|--------------------------------------|-----|

A. Équilibres physiques d'un corps pur

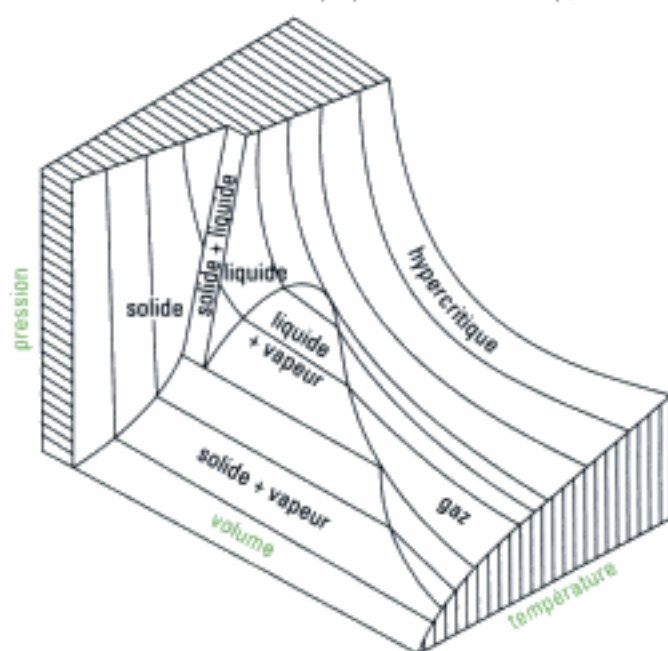
A.1. Les changements d'état d'un corps pur

Les différents changements d'état d'un corps pur peuvent être représentés sur le diagramme suivant :



Pour un corps pur réel, à chacun des états physiques (solide, liquide ou vapeur), correspond une relation de la forme $f(p, V, T) = 0$. Ces fonctions permettent de délimiter les domaines d'existence d'un corps pur en fonction de p, V et T , mais la représentation en trois dimensions est assez complexe (fig. 2).

Figure 2
Les différents états d'un corps pur en fonction de p, V et T .



Nous étudierons principalement les diagrammes $p(T)$ et $p(V)$.

A.2. Diagramme d'état d'un corps pur

A.2.1 - Analyse thermique du changement d'état liquide-solide

Sous une pression constante donnée (la pression atmosphérique, par exemple), on place une masse d'eau à 20°C dans un congélateur de température intérieure -19°C et on suit l'évolution de la température de l'eau en fonction du temps (fig. 3).

Figure 3
Solidification d'un corps pur dans le cas idéal.

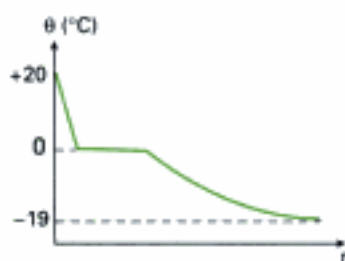
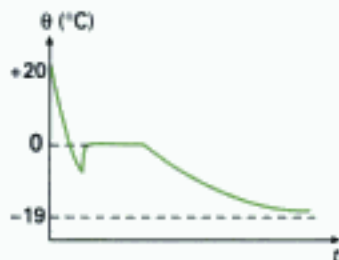


Figure 4
Solidification d'un corps pur avec surfusion.



Propriété 1

Sous une pression constante, la température d'un corps pur reste constante pendant toute la durée du changement d'état liquide-solide. La température du palier obtenu est la **température de fusion** pour la pression donnée.

Par exemple, la température de fusion de l'eau est 0 °C sous une pression de 1,013 bar.

En pratique, lors du refroidissement, il est possible d'atteindre, le corps pur restant à l'état liquide, une température inférieure à la température de fusion. Ce phénomène, appelé **surfusion**, cesse brusquement, soit de façon spontanée, soit par agrégation des cristaux de solide autour d'un « noyau » (fig. 4).

A.2.2 - Équilibre entre deux phases

Suite à l'expérience décrite précédemment, nous admettrons la propriété qui suit.

Propriété 2

Pour tout changement d'état, sous une pression donnée, deux états physiques distincts d'un corps pur ne peuvent être en équilibre qu'à une température parfaitement déterminée.

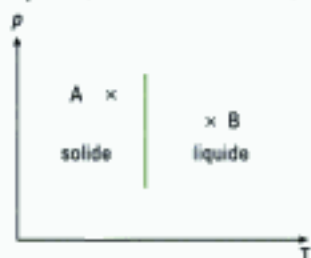
Définition 1

Dans un diagramme $p = f(T)$ ¹, l'ensemble des points correspondant à un équilibre physique donné constitue une **courbe d'équilibre** (fig. 5). Cette courbe d'équilibre définit les **domaines d'existence** des deux phases.

1. Le choix d'une seule variable (p ou T) permet de définir totalement l'équilibre. Si on choisit la température T , la pression p est parfaitement fixée, et réciproquement.

Figure 5

Courbe d'équilibre $p(T)$ entre l'état solide et l'état liquide. Par exemple, A est dans le domaine du solide (absence de liquide), B est dans le domaine du liquide (absence de solide).



De part et d'autre de la courbe d'équilibre, la pression ne peut varier indépendamment de la température que par rupture d'équilibre et disparition d'une phase.

A.2.3 - Représentation du diagramme

Le tracé des courbes d'équilibre pression-température pour chaque équilibre physique définit le diagramme d'équilibre pression-température du corps pur (fig. 6).

Définition 2

Les courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation se coupent en un point T, le **point triple**², où coexistent les trois états de la matière : les coordonnées du point triple sont fixes et parfaitement déterminées pour chaque corps pur.

2. Points triples de l'eau et du dioxyde de carbone :

H₂O : T = 273,16 K ;

$p = 6,03 \cdot 10^{-3}$ atm ;

CO₂ : T = 216,55 K ; $p = 5,1$ atm.

3. Points critiques de l'eau et du dioxyde de carbone :

H₂O : T = 647,3 K ; $p = 218,3$ atm ;

CO₂ : T = 304,2 K ; $p = 72,85$ atm.

Définition 3

La courbe de vaporisation est limitée dans le domaine des hautes pressions par le **point critique C**³ au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état vapeur et l'état liquide.

Hidden page

Hidden page

C. Étude de l'équilibre liquide-vapeur Isothermes d'Andrews

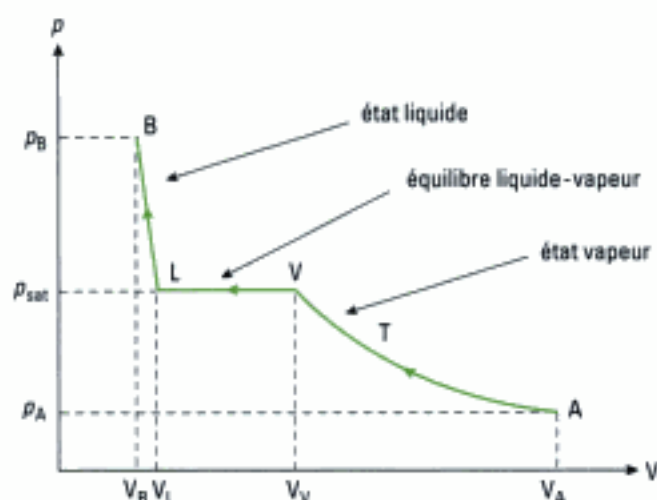
C.1. Représentation d'une isotherme en coordonnées de Clapeyron

Considérons, à la température T , la compression isotherme d'un gaz dans un grand domaine de pression (fig. 7). Lorsque la pression atteint la valeur permettant l'équilibre liquide-vapeur à cette température (au point L), la première goutte de liquide apparaît⁵.

5. Inversement, si on diminue la pression d'eau liquide, le point L correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur.

Figure 7

Compression isotherme d'un gaz dans un grand domaine de pression.



Définition 4

La pression d'équilibre à la température T est appelée **pression de vapeur saturante** et notée p_{sat} .

La pression reste constante tant que le liquide et la vapeur sont en équilibre : la courbe $p(V)$ présente un **palier de changement d'état**. Lorsque la dernière bulle de vapeur disparaît, il est possible d'augmenter la pression au-delà de la pression de vapeur saturante. Cependant, le volume varie peu lors de la compression du liquide formé.

Lorsque $p < p_{\text{sat}}$, la vapeur est dite « sèche ». La vapeur sèche peut en première approximation être considérée comme un gaz parfait⁶.

6. En revanche, la vapeur saturante ne peut pas être assimilée à un gaz parfait.

C.2. Courbe de saturation

L'ensemble des extrémités des paliers de changement d'état obtenus pour un réseau d'isothermes constitue la **courbe de saturation** (fig. 8).

Celle-ci se compose de deux parties :

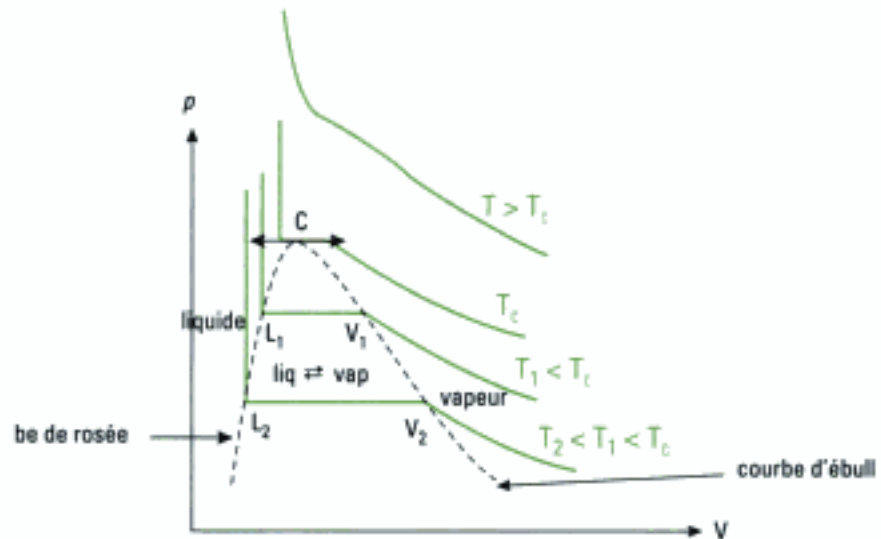
- la **courbe de rosée** (l'ensemble des points V),
- la **courbe d'ébullition** (l'ensemble des points L).

Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au **point critique C**.

Les isothermes de température $T > T_C$ ne présentent plus de palier et il n'est plus possible d'obtenir le changement d'état.

Figure 8

Courbe de saturation et isothermes d'Andrews.



C.3. Isotherme critique

Propriété 4

L'isotherme critique présente, au point C, un **point d'inflexion à tangente horizontale**.

Mathématiquement, ces deux propriétés permettent d'écrire :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0.$$

Ces deux égalités permettent de déterminer les coordonnées du point critique C d'un fluide d'équation $f(p, V, T) = 0$ connue.

C.4. Théorème des moments

Il est pratique d'étudier les isothermes de l'équilibre liquide-vapeur en représentant la pression p en fonction du volume massique $v = \frac{V}{m}$ du corps pur. Les grandeurs thermodynamiques associées aux changements d'état sont alors des grandeurs massiques.

Soit un mélange liquide-vapeur en équilibre à la température T , représenté en coordonnées (p, v) par le point M. Soit L et V les extrémités du palier de saturation à cette température (fig. 9).

Soit m la masse totale de corps pur et V le volume total occupé par les deux états.

Soit m_V la masse de vapeur et x la fraction massique de vapeur. Il vient :

$$x = \frac{m_V}{m}.$$

En notant m_L la masse de liquide, la fraction massique de liquide est égale à $y = 1 - x$ avec :

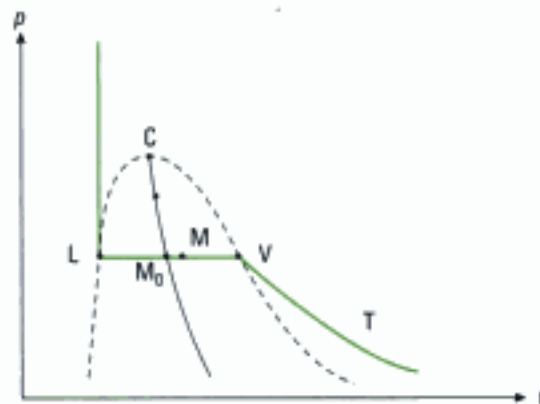
$$y = 1 - x = \frac{m_L}{m}.$$

Le volume total du mélange s'écrit :

$$V = m_V \cdot v_V + m_L \cdot v_L.$$

Figure 9

En un point M quelconque appartenant au palier de saturation, les proportions de liquide et de vapeur obéissent au théorème des moments. L'ensemble des milieux M_0 des paliers de saturation n'est pas rectiligne.



En divisant par la masse du mélange, il vient :

$$\frac{V}{m} = \frac{m_V}{m} \cdot v_V + \frac{m_L}{m} \cdot v_L.$$

Ainsi, le volume massique du mélange s'exprime à partir des fractions massiques et des volumes massiques :

$$v = x \cdot v_V + (1 - x) \cdot v_L.$$

On tire la fraction massique de vapeur x , de cette égalité :

$$x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}.$$

La fraction massique de liquide y s'écrit de même :

$$y = 1 - x = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}.$$

Ces résultats constituent le **théorème des moments**.

En considérant le diagramme, on constate que les différences de volumes massiques $v - v_L$, $v_V - v_L$ et $v_V - v$ sont respectivement proportionnelles aux longueurs des segments LM, LV et MV.

Le théorème des moments peut donc également s'énoncer comme suit.

Propriété 5

Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-vapeur donné en un point M, les proportions massiques de liquide et de vapeur en équilibre sont respectivement :

$$\frac{MV}{LV} \quad \text{et} \quad \frac{LM}{LV}$$

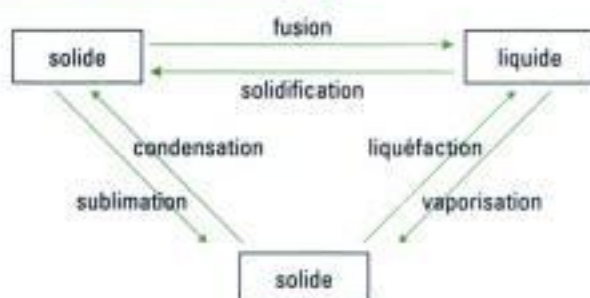
où L et V sont les extrémités du changement d'état correspondant respectivement à l'état liquide et à l'état vapeur.

Remarques :

- L'ensemble des points correspondant à des masses de liquide et de vapeur identiques n'est pas rectiligne, mais relie les milieux des différents paliers de saturation (fig. 9).
- Le théorème des moments s'écrit également avec des grandeurs molaires et se démontre de la même manière en remplaçant les masses par les quantités de matière exprimées en moles et en remplaçant les grandeurs massiques par les grandeurs molaires.

L'essentiel

✓ Les changements d'état d'un corps pur



✓ Diagramme d'état d'un corps pur

- Sous une pression constante, la température reste **constante** pendant toute la durée d'un changement d'état.
- Le phénomène de **surfusion** permet d'atteindre, le corps pur restant à l'état liquide, une température inférieure à la température de fusion.
- Dans un diagramme $p = f(T)$, l'ensemble des points correspondant à un équilibre physique donné constitue une **courbe d'équilibre**. Celle-ci définit les **domaines d'existence** des deux états.
- Les courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation se coupent au **point triple T**, où coexistent les trois états de la matière : les coordonnées du point triple sont fixes et **parfaitement déterminées pour chaque corps pur**.
- La courbe de vaporisation est limitée dans le domaine des hautes pressions par le **point critique C**.

✓ Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre

- À tout changement d'état, on associe une **variation d'enthalpie et une variation d'entropie** :
 - pour solide \Leftrightarrow liquide, l'enthalpie de fusion $\Delta_{\text{fus}}H$ et l'entropie de fusion $\Delta_{\text{fus}}S$;
 - pour liquide \Leftrightarrow vapeur, l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ et l'entropie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}S$;
 - pour solide \Leftrightarrow vapeur, l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H$ et l'entropie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}S$.
- Les équilibres précédents correspondent à des réactions endothermiques et à une évolution vers un état de plus grand désordre, donc l'enthalpie et l'entropie de ces changements d'état sont **positives**.
- Ces différentes grandeurs sont liées aux températures d'équilibre respectives par :

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} ; \quad \Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} ; \quad \Delta_{\text{sub}}S = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T_{\text{sub}}}$$

- On utilise également :
 - les enthalpies massiques de changement d'état, souvent appelées **chaleurs latentes** de changement d'état et notées L_{fus} , L_{vap} et L_{sub} ;
 - les enthalpies molaires de changement d'état appelées **chaleurs latentes molaires** de changement d'état $L_{m,\text{fus}}$, $L_{m,\text{vap}}$ et $L_{m,\text{sub}}$.

✓ Isothermes d'Andrews (équilibre liquide-vapeur)

- La pression d'équilibre liquide-vapeur à la température T est appelée **pression de vapeur saturante**, notée p_{sat} .

Hidden page

→ Application

Dans un récipient fermé de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit une masse $m = 5 \text{ g}$ d'éther liquide à $17,9^\circ\text{C}$ à la pression de $0,53 \text{ bar}$. Le récipient est maintenu à $17,9^\circ\text{C}$.

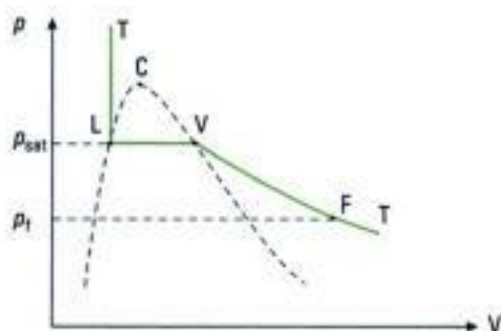
Calculer la création d'entropie.

Données :

- pression de vapeur saturante de l'éther à $17,9^\circ\text{C}$ $p_{\text{sat}} = 0,53 \text{ bar}$;
- masse molaire de l'éther $M = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de l'éther $\rho = 0,713 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- enthalpie de vaporisation de l'éther à $17,9^\circ\text{C}$ $\Delta_{\text{vap}}H = 29,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

- ① L'éther, liquide à la pression p_{sat} , est représenté par le point L sur le diagramme de Clapeyron ci-dessous :



Si la totalité de l'éther est à l'état vapeur, la pression finale est :

$$p_f = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{m}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{5}{74} \times \frac{8,32 \times 290,9}{10 \cdot 10^{-3}}$$
$$p_f = 1,63 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0,163 \text{ bar}.$$

$p_f < p_{\text{sat}}$ donc l'état final correspond à une vapeur sèche sous la pression $p_f = 0,163 \text{ bar}$, à la température T , représentée par le point F.

- ② Lors de sa vaporisation dans le vide, le système ne reçoit pas de travail de l'extérieur et il est en contact avec un seul thermostat à la température T .

L'entropie échangée s'écrit :

$$S_c = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_c}{T} = \frac{Q_c}{T}.$$

L'application du premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U = Q_c.$$

La fonction d'état énergie interne peut être calculée sur une évolution réversible LF, en tenant compte du fait que :

$$\Delta U_L^F = \Delta U_L^V + \Delta U_V^F.$$

• Évolution VF

$\Delta U_V^F = 0$ puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

• Évolution LV

C'est une évolution isobare réversible. Il vient :

$$\left\{ \begin{aligned} Q_{\text{rev}} &= Q_p = \Delta H_L^V = n \cdot \Delta_{\text{vap}} H = \frac{m}{M} \cdot \Delta_{\text{vap}} H \\ Q_{\text{rev}} &= \frac{5}{74} \times 29,0 = 1,96 \text{ kJ} ; \\ W_{\text{rev}} &= - \int_L^V p \cdot dV = -p_{\text{sat}} \cdot (V_V - V_L) \approx -p_{\text{sat}} \cdot V_V \\ W_{\text{rev}} &= -\frac{m}{M} \cdot R \cdot T = -\frac{5}{74} \times 8,32 \times 290,9 = -0,16 \text{ kJ}. \end{aligned} \right.$$



On néglige usuellement le volume du liquide devant celui de la vapeur et on assimile la vapeur à un gaz parfait.

On déduit : $\Delta U_L^V = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = 1,96 - 0,16 = 1,80 \text{ kJ}$.

L'entropie échangée par l'éther avec le thermostat, qui reste à la température $T = 290,9 \text{ K}$ est finalement :

$$S_c = \frac{Q_c}{T_{\text{th}}} = \frac{\Delta U}{T} = \frac{1,80 \cdot 10^3}{290,9} = +6,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- ④ La variation d'entropie de l'éther se détermine pour une évolution réversible LF, et l'entropie étant une grandeur extensive :

$$\Delta S_L^F = \Delta S_L^V + \Delta S_V^F.$$

• Évolution VF

Il s'agit d'une évolution isotherme de la vapeur sèche, supposée gaz parfait $\Rightarrow \Delta U_V^F = 0$.

En appliquant le premier principe : $Q_{V \rightarrow F} + W_{V \rightarrow F} = 0$.

On déduit :

$$\begin{aligned} Q_{V \rightarrow F} &= -W_{V \rightarrow F} = + \int_V^F p \cdot dV = + \int_V^F n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \\ Q_{V \rightarrow F} &= + \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_F}{V_V}. \end{aligned}$$

Le volume V_V est le volume occupé par n moles de gaz sous la pression $p_{\text{sat}} = 0,53 \text{ bar}$, soit :

$$V_V = \frac{m}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{p_{\text{sat}}} = \frac{5}{74} \times \frac{8,32 \times 290,9}{0,53 \cdot 10^5} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 3,1 \text{ L}.$$

Finalement :

$$\begin{aligned} \Delta S_V^F &= \int_V^F \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{V \rightarrow F}}{T} = \frac{m}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{T} \cdot \ln \frac{V_F}{V_V} \\ \Delta S_V^F &= + \frac{5}{74} \times 8,32 \times \ln \frac{10}{3,1} = +0,66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

• Évolution LV

ΔS_L^V est la variation d'entropie de la vaporisation de la quantité de matière mise en jeu, à la température T .

$$\Delta S_L^V = \frac{\Delta H_L^V}{T} = \frac{5}{74} \times \frac{29,0 \cdot 10^3}{290,3} = +6,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• Évolution LF

On déduit : $\Delta S_L^V + \Delta S_V^F = 6,73 + 0,66 = 7,39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- ④ L'application du deuxième principe permet de calculer la création d'entropie :

$$S_c = \Delta S_L^F - S_c = 7,39 - 6,19 = +1,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$S_c > 0$ pour cette évolution irréversible.

Exercices

Q.C.M.

Ex. 1

- 1) L'enthalpie de fusion d'un corps pur est toujours positive.
- 2) La pente de la courbe de fusion $p(T)$ d'un corps pur est toujours positive.
- 3) Le passage de l'état solide à l'état vapeur peut se faire directement par sublimation à toute température.
- 4) Lors d'un changement d'état, à température constante, la variation d'énergie interne est nulle.
- 5) La pression de vapeur saturante d'un corps pur dépend de la température.

Niveau 1

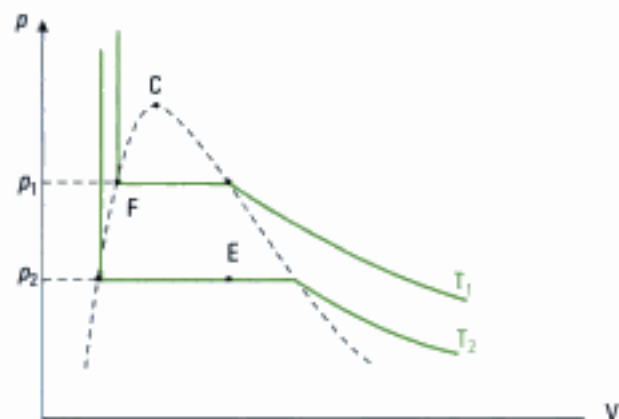
Ex. 2 Vaporisation du butane

On considère une bouteille de butane commercial dans laquelle le butane, sous sa pression de vapeur saturante $p_{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$, est partiellement liquide à température ambiante. On ouvre le robinet de façon à avoir un débit régulier de gaz vers l'extérieur.

Discuter l'évolution au cours du temps de la pression à l'intérieur de la bouteille.

Ex. 3 Quelques points particuliers dans le diagramme d'Andrews

On considère les courbes isothermes aux températures T_1 et T_2 sur le diagramme liquide-vapeur représenté ci-dessous.



- 1) La température T_1 est-elle supérieure ou inférieure à la température T_2 ?
- 2) Placer sur le diagramme les points suivants :
A : vapeur saturante à la pression p_1 en l'absence de liquide ;
B : vapeur sèche à la pression p_2 et à la température T_1 ;

D : liquide seul à la pression p_2 et à la température T_2 .

- 3) Quel est l'état du système aux points E et F ?

Ex. 4 Un réfrigérateur pratique

Une méthode utilisée en pratique pour réfrigérer une bouteille d'eau est de l'entourer de papier journal mouillé puis de laisser sécher l'ensemble.

Justifier l'efficacité de cette méthode.

Niveau 2

Ex. 5 Gaz de Van der Waals et point critique

On considère l'isotherme critique relative au gaz de Van der Waals représentée en coordonnées de Clapeyron.

- 1) Déterminer les coordonnées du point critique p_C , V_C et T_C pour le gaz de Van der Waals dont l'équation d'état relative à une mole s'écrit :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T.$$

- 2) On définit les coordonnées réduites par :

$$p_r = \frac{p}{p_C}, \quad V_r = \frac{V}{V_C} \quad \text{et} \quad T_r = \frac{T}{T_C}.$$

Exprimer l'équation d'état relative à une mole de gaz de Van der Waals en fonction des coordonnées réduites.

Ex. 6 Fusion de glaçons dans un verre d'eau

On introduit deux glaçons de 10 g chacun, initialement à -19°C , dans un verre d'eau de 250 mL, l'eau étant initialement à 25°C . On néglige les échanges thermiques avec l'atmosphère.

- 1) Déterminer l'état final (état physique et température).
- 2) Calculer la création d'entropie lors de cette évolution.

Données :

- enthalpie massique de fusion de l'eau à 0°C $\Delta_{\text{fus}}H = 333 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;
- capacité thermique massique de l'eau liquide $c_e = 2,10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Ex. 7 Mélange eau-glace dans un récipient adiabatique

Reprendre l'exercice précédent en introduisant 150 g de glace à -19°C dans 250 mL d'eau à 25°C .

Ex. 8 Surfusion de l'eau

On place un récipient contenant 10 mL d'eau à l'extérieur, un jour où la température est $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'eau, initialement liquide, atteint la température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ tout en restant à l'état liquide. Spontanément, la totalité de l'eau se transforme alors en glace à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Calculer la création d'entropie.

Données :

- enthalpie massique de fusion de l'eau à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\Delta_{\text{fus}}H = 333\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;

- capacité thermique massique de l'eau liquide
 $c_e = 2,10\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

- capacité thermique massique de la glace
 $c_g = 2,10\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

- masse volumique de l'eau $\rho = 1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Ex. 9 Vaporisation de l'éther

On envisage la vaporisation de 7,4 g d'éther à $34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une pression de 1,013 bar. Calculer la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne lors de cette évolution. On assimile l'éther gazeux à un gaz parfait et on néglige le volume massique du liquide devant celui de la vapeur.

Données :

- enthalpie molaire de vaporisation de l'éther à $34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta_{\text{vap}}H = 29,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

- masse molaire de l'éther $M = 74\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Niveau 3

Ex. 10 Vaporisation réversible et irréversible

1) Un cylindre fermé par un piston mobile contient 18 cm^3 d'eau liquide à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous 1,013 bar. L'ensemble est en contact avec un thermostat à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. On tire le piston lentement jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide soit vaporisée.

a) Calculer le volume final V_f du cylindre en considérant la vapeur sèche obtenue comme un gaz parfait.

b) Représenter l'évolution sur un diagramme de Clapeyron.

c) Calculer ΔU , ΔH , ΔS , W et Q .

2) Le même volume de 18 cm^3 d'eau liquide est injecté dans un récipient thermostaté à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de volume V_f dans lequel la vaporisation est immédiate. Déterminer la création d'entropie lors de cette évolution.

Données :

- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta_{\text{vap}}H = 2\,250\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;

- masse volumique de l'eau $\rho = 1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Ex. 11 Compression d'un mélange air – vapeur d'eau

On enferme dans un cylindre droit de section $S = 100\text{ cm}^2$ un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau.

Ce cylindre est fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable ; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat de température $T_0 = 373\text{ K}$.

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est $2p_0 = 2\text{ bar}$ et la hauteur initiale du cylindre est $h_0 = 20\text{ cm}$. On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale :

$p_1 = 3 \cdot p_0 = 3\text{ bar}$.

1) Déterminer les pressions partielles de l'air $p_{a,1}$ et de la vapeur d'eau $p_{e,1}$.

2) Déterminer la hauteur h_1 du cylindre.

3) Par rapport à la masse d'eau totale, quelle proportion se trouve sous forme vapeur ?

4) Quelle aura été la variation d'énergie interne ΔU du contenu du cylindre lors de l'évolution envisagée ?

Données :

- pression de vapeur saturante de l'eau à 373 K :
 $p_0 = 1\text{ bar}$;

- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}}H = 2\,250\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Le volume massique de l'eau est négligé devant celui de la vapeur.

Ex. 12 Contact entre deux corps et moteur thermique

1) Une masse $m_1 = 8,25\text{ g}$ de glace à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ est mise en contact avec une masse $m_2 = 1,66\text{ g}$ de vapeur d'eau à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tout en restant à une pression constante $p_0 = 1\text{ bar}$. On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur.

Déterminer l'état final et la création d'entropie.

2) En réalité, un moteur réversible fonctionne entre les deux sources précédentes : la glace va fondre et la vapeur va se condenser. L'arrêt du moteur correspond à l'égalité des températures des deux sources.

Déterminer cette température et le travail algébrique reçu par le moteur. Justifier le signe du travail reçu.

Données :

- enthalpie massique de fusion de l'eau à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\Delta_{\text{fus}}H = 333\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;

- enthalpie massique de vaporisation de l'eau à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\Delta_{\text{vap}}H = 2\,250\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$;

- capacité thermique massique de l'eau liquide
 $c_e = 4,18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Hidden page

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

- 1) Vrai, la fusion est toujours une réaction endothermique.
- 2) Faux, elle peut être négative, par exemple dans le cas de l'eau.
- 3) Faux, la sublimation n'existe que pour une température (et une pression) inférieure(s) à celle(s) du point triple. Au-delà, il faut envisager le passage par l'état liquide.
- 4) Faux, l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait. Cependant, la variation d'énergie interne n'est pas nulle lors d'un changement d'état.
- 5) Vrai, à chaque température, la pression de vapeur saturante a une valeur différente.

Niveau 1

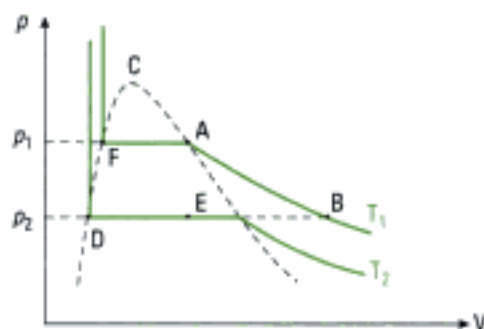
Exercice 2

Lorsque le gaz s'échappe, la pression interne est égale à $p^{\text{sat}} = 2 \text{ bar}$ tant qu'il reste du butane liquide.

À partir du moment où la dernière goutte de liquide est vaporisée, la pression diminue pour tendre vers la pression atmosphérique. Il n'y a alors plus d'éjection de gaz.

Exercice 3

- 1) La température T_1 est supérieure à la température T_2 .
- 2)



- 3) Au point E, équilibre liquide-vapeur sous la pression de vapeur saturant p_2 .
Au point F, le liquide saturé est à la pression p_1 .

Exercice 4

La vaporisation de l'eau qui humidifie le papier est une évolution endothermique. L'énergie nécessaire est puisée autant dans l'atmosphère que dans le récipient dont la température va diminuer.

Hidden page

$$\int_{254}^{273} 20 \times 2,10 \, dT + 20 \times 333 + \int_{273}^{T_f} 20 \times 4,18 \, dT + \int_{298}^{T_f} 250 \times 4,18 \, dT = 0$$

$$\Rightarrow 20 \times 2,10 \times (273 - 254) + 20 \times 333 + 20 \times 4,18 \times (T_f - 273) + 250 \times 4,18 \times (T_f - 298) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{-20 \times 2,10 \times (273 - 254) - 20 \times 333 + 20 \times 4,18 \times 273 + 250 \times 4,18 \times 298}{20 \times 4,18 + 250 \times 4,18}$$

$$\Rightarrow T_f = 289,5 \text{ K.}$$

L'hypothèse proposée est donc vérifiée.

- 2)  Considérer un système isolé comprenant l'eau et la glace pour en calculer la variation d'entropie.

Pour le système { eau + glace }, isolé, la variation d'entropie est égale à l'entropie créée.

La variation d'entropie totale du système est la somme des variations d'entropie de la glace et de l'eau :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{glace}} + \Delta S_{\text{eau}} = \int_{254}^{273} m_g \cdot c_g \cdot \frac{dT}{T} + \frac{m_g \cdot \Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{289,5} m_g \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T} + \int_{298}^{289,5} m_e \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = m_g \cdot c_g \cdot \ln \frac{273}{254} + \frac{m_g \cdot \Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + m_g \cdot c_e \cdot \ln \frac{289,5}{273} + m_e \cdot c_e \cdot \ln \frac{289,5}{298}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 20 \times 2,10 \times \ln \frac{273}{254} + \frac{20 \times 333}{273} + 20 \times 4,18 \times \ln \frac{289,5}{273} + 250 \times 4,18 \times \ln \frac{289,5}{298}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 2,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le système étant isolé, l'entropie échangée est nulle.

L'application du deuxième principe conduit à :

$$S_c = \Delta S = 2,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie créée est positive, l'évolution est irréversible lors de ce changement d'état.

Exercice 7

-  Considérer à nouveau le système isolé { eau + glace } et envisager les hypothèses les plus plausibles pour l'état final.

- 1) La même hypothèse qu'à l'exercice précédent conduit là encore à l'équation :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{glace}} + \Delta H_{\text{eau}} = \underbrace{\int_{254}^{273} m_g \cdot c_g \cdot dT + m_g \cdot \Delta_{\text{fus}} H}_{\Delta H_{\text{glace}}} + \underbrace{\int_{273}^{T_f} m_g \cdot c_e \cdot dT + \int_{298}^{T_f} m_e \cdot c_e \cdot dT}_{\Delta H_{\text{eau}}}.$$

Il vient :

$$0 = m_g \cdot c_g \cdot (273 - 254) + m_g \cdot \Delta_{\text{fus}} H + m_g \cdot c_e \cdot (T_f - 273) + m_e \cdot c_e \cdot (T_f - 298)$$

$$\Rightarrow 0 = 150 \times 2,10 \times (273 - 254) + 150 \times 333 + 150 \times 4,18 \times (T_f - 273) + 250 \times 4,18 \times (T_f - 298)$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{-150 \times 2,10 \times (273 - 254) - 150 \times 333 + 150 \times 4,18 \times 273 + 250 \times 4,18 \times 298}{150 \times 4,18 + 250 \times 4,18}$$

$$\Rightarrow T_f = 255 \text{ K.}$$

Cette valeur est incohérente avec l'état liquide proposé en hypothèse.

On peut alors envisager qu'une masse de glace m' passe à l'état liquide ($m' < m_g$), la température finale étant celle de l'équilibre solide-liquide, soit $T_f = 273 \text{ K}$.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{glace}} + \Delta H_{\text{eau}} = 0 = \underbrace{\int_{254}^{273} m_g \cdot c_g \cdot dT + m' \cdot \Delta_{\text{fus}} H}_{\Delta H_{\text{glace}}} + \underbrace{\int_{298}^{273} m_e \cdot c_e \cdot dT}_{\Delta H_{\text{eau}}}$$

$$\Delta H = 0 = m_g \cdot c_g \cdot (273 - 254) + m' \cdot \Delta_{\text{fus}}H + m_e \cdot c_e \cdot (273 - 298)$$

$$\Rightarrow m' = \frac{m_g \cdot c_g \cdot (254 - 273) + m_e \cdot c_e \cdot (298 - 273)}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

$$\Rightarrow m' = \frac{150 \times 2,10 \times (254 - 273) + 250 \times 4,18 \times (298 - 273)}{333}$$

$$\Rightarrow m' = 60,5 \text{ g.}$$

La masse obtenue est inférieure à $m_g = 150 \text{ g}$, l'hypothèse est validée.

- 2) La variation d'entropie du système {eau + glace} (égale, là encore, à l'entropie créée) s'exprime par :

$$\Delta S = \int_{254}^{273} m_g \cdot c_g \cdot \frac{dT}{T} + \frac{m' \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + \int_{298}^{273} m_e \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m_g \cdot c_g \cdot \ln \frac{273}{254} + \frac{m' \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + m_e \cdot c_e \cdot \ln \frac{273}{298}$$

$$\Delta S = 150 \times 2,10 \times \ln \frac{273}{254} + 60,5 \times \frac{333}{273} + 250 \times 4,18 \times \ln \frac{273}{298}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 4,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On déduit, par application du deuxième principe :

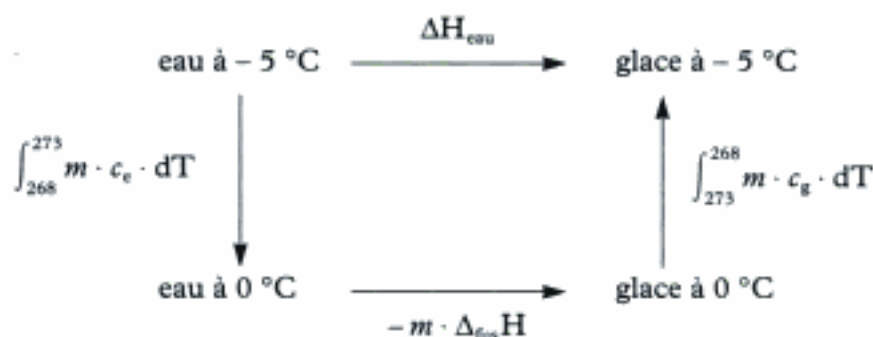
$$S_c = \Delta S = 4,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

L'évolution est irréversible lors de ce changement d'état.

Exercice 8

La surfusion cesse à $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ et la solidification résulte des échanges thermiques entre l'eau et l'atmosphère.

L'enthalpie de l'eau s'obtient en envisageant deux trajets amenant au même état final :



L'enthalpie de fusion n'est définie qu'à la température T_{fus} .

On déduit : $\Delta H_{\text{eau}} = 10 \times 4,18 \times (273 - 268) - 10 \times 333 + 10 \times 2,10 \times (268 - 273)$
 $\Delta H_{\text{eau}} = -3\,226 \text{ J.}$

- La variation d'entropie de l'eau se calcule sur le trajet réversible envisagé :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \int_{268}^{273} m \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T} - \frac{m \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + \int_{273}^{268} m \cdot c_g \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = m \cdot \left[c_e \cdot \ln \frac{273}{268} - \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + c_g \cdot \ln \frac{268}{273} \right]$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = 10 \times \left[4,18 \times \ln \frac{273}{268} - \frac{333}{273} + 2,10 \times \ln \frac{268}{273} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{eau}} = -11,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• L'évolution se fait à 268 K et l'eau reçoit un transfert thermique $Q_p = \Delta H_{\text{eau}} = -3\,226\text{ J}$.

L'entropie échangée est $S_e = \frac{Q_e}{T_e} = \frac{\Delta H_{\text{eau}}}{268} = -\frac{3\,226}{268} = -12,0\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

 On ne peut rien conclure des signes de ΔS_{eau} et S_e . Il faut calculer S_c .

• La création d'entropie S_c est telle que : $S_c = \Delta S - S_e = 0,2\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

La valeur obtenue est bien positive pour une telle évolution irréversible, correspondant à la rupture brutale de l'état de surfusion.

Exercice 9

• L'enthalpie de vaporisation de 7,4 g d'éther a pour valeur :

$$\Delta H = n \cdot \Delta_{\text{vap}}H = \frac{7,4}{74} \times 29,0 = 2,90\text{ kJ}.$$

• La valeur précédente est également le transfert thermique reçu par l'éther $Q_r = \Delta H$ dans les conditions réversibles.

D'où $\Delta U = Q_r + W_r$ avec $W_r = -p \cdot (V_V - V_L)$ (évolution à pression constante).

En négligeant V_L devant V_V et en considérant la vapeur comme un gaz parfait :

$$W_r \approx -p \cdot V_V = -n \cdot R \cdot T.$$

Finalement : $\Delta U = \Delta H - \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = 2,90 \cdot 10^3 - 0,1 \times 8,32 \times 307,5 = 2,64\text{ kJ}$.

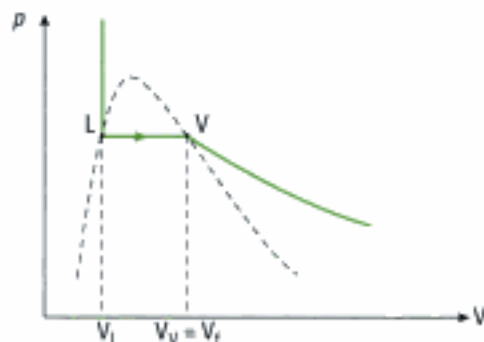
Niveau 3

Exercice 10

1) a) Le volume final de vapeur sèche est tel que :

$$V_f = V_V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} = \frac{18 \times 8,32 \times 373}{18 \times 1,013 \cdot 10^5} = 3,06 \cdot 10^{-2}\text{ m}^3 = 30,6\text{ L}.$$

b) L'évolution réversible à lieu suivant le palier de changement d'état, du point L au point V.



c) Le transfert thermique, à pression constante est égal à la variation d'enthalpie :

$$Q_r = \Delta H = m \cdot \Delta_{\text{vap}}H = 18 \times 2\,250 = +40,5\text{ kJ}.$$

Le travail reçu par l'eau, à pression constante s'écrit :

$$W_r = \int_{V_L}^{V_V} p \cdot dV = -p \cdot (V_V - V_L) \approx -p \cdot V_V = -p \cdot V_f = -1,013 \cdot 10^5 \times 30,6 \cdot 10^{-3} = -3,1\text{ kJ}.$$

On déduit la variation d'énergie interne de l'eau :

$$\Delta U = W_r + Q_r = \Delta H + W = 40,5 \cdot 10^3 - 3,1 \cdot 10^3 = +37,4\text{ kJ}.$$

La variation d'entropie de l'eau se calcule aisément, la température étant constante :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{373} = \frac{40,5 \cdot 10^3}{373} = +108,6\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

- 2) La vaporisation est ici irréversible, du même état initial au même état final qu'à la première question. Les variations des fonctions d'état sont identiques, soit :

$$\Delta H = 40,5 \text{ kJ} ; \quad \Delta U = 37,4 \text{ kJ} ; \quad \Delta S = 108,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Cependant, la vaporisation s'opère dans le vide, l'eau ne recevant aucun travail, d'où $W = 0$.

On déduit le transfert thermique reçu par l'eau : $Q = \Delta U = 37,4 \text{ kJ}$.

L'entropie échangée s'écrit :

$$S_e = \frac{Q_e}{T_e} = \frac{\Delta U}{373} = \frac{37,4 \cdot 10^3}{373} = 100,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

D'où la création d'entropie $S_c = \Delta S - S_e = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, valeur positive pour cette vaporisation irréversible. L'évolution est irréversible : il y a diffusion de molécules et les états intermédiaires ne sont pas définis.



Bien analyser ce qui se passe :

- lors de la vaporisation dans le vide, seuls les points L et V sont connus, l'évolution ne « suit » pas le segment LV ;
- les variations des fonctions d'état sont obtenues en « imaginant » une évolution réversible conduisant au même état final, ce qui correspond à la présentation de la première question.

Exercice 11

- 1) L'air et la vapeur d'eau étant présents en même quantité, les pressions partielles respectives de l'air et de la vapeur d'eau dans le mélange sont toutes deux égales à p_0 . La vapeur d'eau est donc présente sous sa pression de vapeur saturante et l'augmentation de pression va entraîner un début de liquéfaction, la pression partielle de l'eau restant constante (équilibre liquide-vapeur).

On déduit : $p_{e,1} = p_0$ et $p_{a,1} = 3p_0 - p_{e,1} = 2 \text{ bar}$.



La difficulté est de comprendre qu'il y a forcément un équilibre liquide-vapeur pour l'eau à l'état final.

- 2) L'air subit une compression isotherme, d'où en utilisant la loi de Mariotte (l'air est supposé être un gaz parfait) :

$$p_0 \cdot s \cdot h_0 = p_{a,1} \cdot s \cdot h_1 \Rightarrow h_1 = \frac{h_0}{2} = 10 \text{ cm}.$$

- 3) On néglige le volume de liquide et on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. Il vient pour la vapeur d'eau :

$$\begin{cases} p_0 \cdot s \cdot h_1 = \frac{m_1}{M} \cdot R \cdot T_0 \\ p_0 \cdot s \cdot h_0 = \frac{m_0}{M} \cdot R \cdot T_0 \end{cases}$$

en notant respectivement m_0 et m_1 les masses initiales et finales de la vapeur d'eau.

On déduit : $m_1 = \frac{m_0}{2}$. La moitié de la masse initiale de vapeur d'eau s'est liquéfiée.

- 4) La compression est isotherme :

- la variation d'énergie interne de l'air, gaz parfait, est nulle : $\Delta U_a = 0$;

- la variation d'énergie interne de l'eau s'écrit $\Delta U_e = W_e + Q_e$.

• Le transfert thermique reçu pour liquéfier une masse d'eau $\frac{m_0}{2}$ s'exprime, à pression de vapeur d'eau constante :

$$Q_e = \Delta H_e = -\frac{m_0}{2} \cdot \Delta_{\text{vap}}H = -\frac{M \cdot p_0 \cdot s \cdot h_0}{R \cdot T_0 \cdot 2} \cdot \Delta_{\text{vap}}H$$

$$Q_e = -\frac{18 \cdot 10^{-3} \times 10^5 \times 100 \cdot 10^{-4} \times 20 \cdot 10^{-2}}{8,32 \times 373 \times 2} \times 2 \, 250 \cdot 10^3 = -1 \, 305 \text{ J}.$$

• Le travail reçu par l'eau, à pression constante s'exprime par :

$$W_e = -\int_{V_0}^{V_1} p_0 \cdot dV = -p_0 \cdot (s \cdot h_1 - s \cdot h_0)$$

$$W_e = p_0 \cdot s \cdot (h_0 - h_1) = 10^5 \times 100 \cdot 10^{-4} \times (20 - 10) \cdot 10^{-2} = 100 \text{ J.}$$

• Finalement : $\Delta U = \Delta U_g + \Delta U_e = 0 + W_e + Q_e = -1\,205 \text{ J.}$

Exercice 12



Les valeurs des masses m_1 et m_2 , étant peu éloignées (en ordre de grandeur), l'hypothèse la plus plausible est que tout soit liquide à l'état final.

- 1) On suppose qu'à l'état final tout est sous forme liquide à la température T_f .

L'ensemble étant supposé isolé : $\Delta H = Q_p = \Delta H_g + \Delta H_v = 0.$

Pour la glace : $\Delta H_g = m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H + m_1 \cdot c_e \cdot (T_f - 273).$

Pour la vapeur : $\Delta H_v = -m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f - 373).$

On déduit :

$$T_f = \frac{m_1 \cdot c_e \cdot 273 + m_2 \cdot c_e \cdot 373 + m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H - m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{(m_1 + m_2) \cdot c_e}$$

$$T_f = \frac{8,25 \times 4,18 \times 273 + 1,66 \times 4,18 \times 373 + 1,66 \times 2\,250 - 8,25 \times 333}{(8,25 + 1,66) \times 4,18} = 314 \text{ K.}$$

Cette valeur, comprise entre 273 K et 373 K est cohérente avec l'hypothèse formulée.

Le système étant isolé, la création d'entropie est égale à la variation d'entropie de l'ensemble.

$$S_c = \Delta S = \Delta S_g + \Delta S_v = \underbrace{\frac{m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{273} + \int_{273}^{T_f} m_1 \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T}}_{\Delta S_g} - \underbrace{\frac{m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H}{373} + \int_{373}^{T_f} m_2 \cdot c_e \cdot \frac{dT}{T}}_{\Delta S_v}$$

$$S_c = \Delta S = \frac{m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{273} + m_1 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f}{273} - \frac{m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H}{373} + m_2 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f}{373}$$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S = \frac{8,25 \times 333}{273} + 8,25 \times 4,18 \times \ln \frac{314}{273} - \frac{1,66 \times 2\,250}{373} + 1,66 \times 4,18 \times \ln \frac{314}{373}$$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S = +3,64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La valeur est positive ; le contact thermique amène à une diffusion d'énergie, irréversible.

- 2) Le moteur étant réversible, $\Delta S = 0$ et l'équation est identique à la précédente avec $T_f' \neq 314 \text{ K.}$

$$\text{Ainsi : } \Delta S = 0 = \frac{m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{273} + m_1 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f'}{273} - \frac{m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H}{373} + m_2 \cdot c_e \cdot \ln \frac{T_f'}{373}.$$

$$(m_1 + m_2) \cdot c_e \cdot \ln T_f' = m_1 \cdot c_e \cdot \ln 273 + m_2 \cdot c_e \cdot \ln 373 + \frac{m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H}{373} - \frac{m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{273}$$

$$(8,25 + 1,66) \times 4,18 \times \ln T_f' = 8,25 \times 4,18 \times \ln 273 + 1,66 \times 4,18 \times \ln 373 + \frac{1,66 \times 2\,250}{373} - \frac{8,25 \times 333}{273}$$

$$\Rightarrow 41,1 \times \ln T_f' = 2,34 \cdot 10^2 \Rightarrow T_f' = \exp^{\frac{2,34 \cdot 10^2}{41,1}} = 285 \text{ K.}$$

L'énergie thermique reçue par le moteur de la part de la source chaude est :

$$Q_c = -Q_{\text{vapeur d'eau}} = -\Delta H_v = m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H - m_2 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_2).$$

L'énergie thermique reçue par le moteur de la part de la source froide est :

$$Q_f = -Q_{\text{glace}} = -\Delta H_g = -m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H - m_1 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_1).$$

Pour le cycle : $\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f.$

Finalement, le travail W reçu par le moteur est :

$$W = Q_c' - Q_f = -m_2 \cdot \Delta_{\text{vap}}H + m_2 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_2) + m_1 \cdot \Delta_{\text{fus}}H + m_1 \cdot c_e \cdot (T_f' - T_1)$$

$$W = -1,66 \times 2\,250 + 1,66 \times 4,18 \times (285 - 373) + 8,25 \times 333 + 8,25 \times 4,18 \times (285 - 273)$$

$$W = -1,18 \cdot 10^3 \text{ J} = -1,18 \text{ kJ.}$$

La valeur est négative pour un fonctionnement en moteur.

Index

A

- Adiabatique (transformation), 85
- Andrews (théorème de), 174
- Amagat (diagramme d'), 18
- Archimède (théorème de), 51
- Avogadro – Ampère (loi d'), 17

B

- Beau de Rochas (cycle de), 147
- Boltzmann (loi de), 50
- Boyle – Mariotte (loi de), 17

C

- Calorimétrie, 82
- Capacité thermique
 - à pression constante, 80
 - à volume constant, 76
 - molaire, 76, 80
 - massique, 80
- Carnot
 - (cycle de), 141
 - (efficacité de), 142, 144, 145
 - (théorème de), 142, 144
- Clapeyron (diagramme de), 18
- Clausius
 - (énoncé de), 118
 - (inégalité de), 140
- Coefficients thermoélastiques, 22
- Condensation, 170
- Courbe
 - d'ébullition, 174
 - de rosée, 174
 - de saturation, 174
- Critique (point), 171
- Cycle (définition d'un), 178

D

- Dalton (loi de), 21
- Densité d'un gaz parfait par rapport à l'air, 21
- Détente
 - de Joule Gay-Lussac, 75, 121
 - de Joule Thomson, 79
- Diagramme
 - entropique, 117
 - d'équilibre d'un corps pur, 172
 - d'état, 170
- Différentielle (forme), 74

E

- Échelles de températures, 19
- Efficacité thermodynamique, 144
- Énergie
 - (échange d'), 73
 - interne (définition de l'), 73
 - totale (définition de l'), 73
- Enthalpie
 - (définition de l'), 78
 - de changement d'état, 172
- Entropie
 - (définition de l'), 112
 - créée, 112
 - de changement d'état, 173
 - d'un gaz parfait, 116
 - échangée, 112
 - et irréversibilité, 113
- Équation locale de la statique des fluides, 46
- Équilibre
 - thermique, 14
 - thermodynamique, 15
- État (changement d'), 170
- Extensive (grandeur), 15

F

- Fluide réel, 17
- Fusion, 170

G

Gay-Lussac (loi de), 17

Gaz parfait

- (définition d'un), 8
- (équation d'état d'un), 15

I-J

Identités thermodynamiques, 116

Intensive (grandeur), 15

Irréversible (transformation), 72

Isobare (transformation), 78

Isochore (transformation), 78

Isolé (système), 118

Isotherme

- (transformation), 78
- critique, 175

Joule (expérience de), 73

Joule Gay-Lussac (détente de), 75, 121

Joule Thomson (détente de), 79

L-M

Liquéfaction, 170

Machine thermique (définition), 140

Masse volumique d'un fluide, 44

Mayer (relation de), 81

Moteur à explosion, 147

Moteur thermique, 141

P

Pascal (théorème de), 47

Phase condensée, 23

Pompe à chaleur, 143

Poussée d'Archimède, 52

Pression

- (mesure d'une), 48, 49
- cinétique, 11

- de vapeur saturante, 174

- d'un fluide en équilibre, 45

- exercée par un fluide, 10

Principe

- (premier) de la thermodynamique, 74

- (deuxième) de la thermodynamique, 112

- (troisième) de la thermodynamique, 122

- zéro de la thermodynamique, 14

Q-R

Quasi statique (transformation), 72

Réfrigérateur, 143

Relation fondamentale de la statique des fluides, 46

Réversible (transformation), 72

S-T

Solidification, 170

Source de chaleur, 112

Sublimation, 170

Surfusion, 171

Température cinétique, 13

Théorème des moments, 175

Thermodynamique (définition de la), 7

Thomson (énoncé de), 118

Travail

- des forces de frottement, 73

- des forces de pression, 76

Triple (point), 19, 171

V

Van der Waals (équation de), 22

Vapeur sèche, 174

Vaporisation, 170

Vitesse quadratique moyenne, 14

Hidden page



Titres disponibles en première année dans la filière MPSI...

En Physique

Optique MPSI-PCSI-PTSI
Mécanique MPSI
Électrocinétique MPSI
Électromagnétisme MPSI
Thermodynamique MPSI

En Mathématiques

Analyse MPSI
Algèbre et géométrie MPSI

Livres d'exercices

Mathématiques MPSI
Physique MPSI

En Chimie

Chimie MPSI

LES NOUVEAUX
Précis
BRÉAL

Une collection tenant compte de vos besoins et de vos contraintes, conçue pour vous aider tout au long de l'année à préparer efficacement les concours.

- **Un cours complet et très clair**, illustré de nombreux exemples, pour comprendre et assimiler.
- **Des pages de méthode**, facilement mémorisables, pour acquérir les savoir-faire et les réflexes nécessaires.
- **De nombreux exercices corrigés**, variés et progressifs, pour s'entraîner régulièrement.

Les Nouveaux Précis Bréal sont la **collection de référence** pour réussir sa prépa et intégrer une grande école d'ingénieurs.

Réf. : 209.0347

ISBN : 2 7495 0230 6

