

TD de thermodynamique n° 3
Travail - Chaleur - Premier Principe

1 Cycle de Lenoir.

• Pélminaire : Donner, pour un gaz parfait, dans les diagrammes $P = f(V)$ (diagramme de Clapeyron), puis $T = f(V)$ et $T = f(P)$, l'allure des transformations réversibles suivantes : isobare, isochore et isotherme.

• L'état initial d'une mole de gaz parfait diatomique est caractérisé par le point A , de coordonnées $P_0 = 2 \times 10^5$ Pa et $V_0 = 14$ litres dans le diagramme de Clapeyron. On fait subir successivement à ce gaz :

- Une détente isobare de A à B , qui triple son volume.
- Une compression isotherme de B à C qui le ramène au volume initial.
- Un refroidissement isochore de C à A , qui le ramène dans son état initial.

Représenter le cycle de transformation $ABCA$ dans le diagramme de Clapeyron. À quelle température s'effectue la transformation isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. On fera les applications numériques avec les données fournies ci-dessus.

Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés par le système au cours de chaque transformation, puis pour la totalité du cycle. On rappelle que les capacités calorifiques molaires à volume et à pression constantes sont respectivement $C_V = 5R/2$ et $C_P = 7R/2$.

2 Capacités thermiques des GP et relation de Laplace.

On considère n moles d'un gaz parfait. Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont désignées respectivement par C_V et C_P . Elle sont *a priori* fonctions de la température.

1/ On fait subir au gaz une transformation infinitésimale *isobare réversible* qui fait varier sa température de dT et son volume de dV .

- (a) Écrire l'expression de la quantité de chaleur δQ reçue par le gaz et celle de la variation dU de son énergie interne en fonction de dT et dV , puis de dT seulement.
- (b) En utilisant ces résultats, retrouver la relation de Mayer¹ vérifiée par C_V et C_P .
- (c) Exprimer C_V et C_P en fonction de la constante des gaz parfaits R et du rapport $\gamma = C_P/C_V$. Quelle est la valeur numérique de γ pour un gaz parfait monoatomique et, dans la plupart des cas rencontrés en pratique, pour un gaz parfait diatomique ?
- (d) Commentez le tableau ci-dessous.

1. Julius Robert von Mayer 1814-1878, on parle parfois de relation de Robert Mayer.

Gaz	\mathcal{C}_v [mole ⁻¹ .J.K ⁻¹] (expérimental)	γ (expérimental)	γ (calculé avec Mayer)
He	12.5	1.666	1.666
Ar	12.5	1.666	1.666
N ₂	20.6	1.405	1.407
O ₂	21.1	1.396	1.397
CO ₂	28.2	1.302	1.298
C ₂ H ₆	39.3	1.220	1.214

2/ Le gaz subit à présent une transformation infinitésimale *adiabatique réversible*.

- Écrire la relation entre la variation de la température dT et celle du volume dV pour cette transformation. Modifier la relation afin d'en éliminer la pression.
- On se place désormais dans le cas où γ est *indépendant de la température*. Intégrer la relation obtenue précédemment pour aboutir à l'équation décrivant les transformations adiabatiques réversibles avec les variables T et V . En déduire l'équation relative aux variables P et V , puis P et T . Ces relations sont appelées *relations de Laplace*.

3 Mesure de γ par la méthode de Clément et Désormes.

On considère n_0 moles de gaz parfait, contenues dans un enceinte dont les parois conduisent la chaleur, dans un volume V_0 , à la pression atmosphérique P_0 et à la température ambiante T_0 . On appelle cet état l'état A du système. Le gaz considéré a un coefficient isentropique γ indépendant de la température.

On fait subir au système les transformations suivantes :

- Une compression isotherme qui le conduit à un état B , avec une pression P_1 et un volume V_1 .
- On ouvre, durant un temps très bref, un robinet qui met le gaz en contact avec l'extérieur. La durée d'ouverture du robinet étant très courte, on peut considérer que cette transformation est **adiabatique**. Une faible partie du gaz s'échappe du système, le nombre de moles restantes dans le système devient alors n_1 ($n_1 < n_0$). La pression du gaz s'équilibre avec l'extérieur, et on arrive à un état C avec une pression P_0 , un volume V_2 , une température T_2 . On considèrera que les n_1 moles restant dans l'enceinte subissent une transformation **réversible** durant l'étape $B \rightarrow C$.
- Enfin, le volume restant constant, les échanges de chaleur à travers la paroi conduisent à un état final D avec une température T_0 et une pression P_2 .

1/ En considérant comme système **les n_1 moles de gaz qui restent dans l'enceinte pendant tout le processus**, représenter sur un diagramme de Clapeyron les différentes transformations subies par le système. On représentera également sur la figure l'isotherme $T = T_0$. On placera les points représentatifs A , B , C et D , les pressions P_0 , P_1 et P_2 , ainsi que le volume V_2 . Pourquoi ne fait-on pas figurer V_0 et V_1 ?

- En utilisant la loi de Laplace appropriée, donner une relation entre P_0 , P_1 , T_0 et T_2 .
- Donner également une relation entre les pressions et températures des états C et D .
- En déduire que $(P_1/P_2)^\gamma = P_1/P_0$

3/ Les écarts de pression $P_1 - P_0$ et $P_2 - P_0$ sont mesurés par des hauteurs h_1 et h_2 dans un manomètre à mercure. Dans la limite où les variations $P_1 - P_0$ et $P_2 - P_0$ sont faibles devant P_0 , montrer que l'on peut exprimer γ en fonction du rapport de h_1 et $h_1 - h_2$.

[Indication : $\ln(1 + \varepsilon) \simeq \varepsilon$ lorsque $|\varepsilon| \ll 1$]

4/ Les mesures pour le di-azote N_2 (avec $P_0 = 1$ atm et $T_0 = 27$ °C) donnent $h_1 = 4,0$ cm et $h_2 = 1,1$ cm. En déduire la valeur de γ . Est-ce compatible avec le résultat attendu ?

N.B. L'expérience est modélisée numériquement sur le site :

<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/thermo/clement.html>

4 Résistance chauffante et variation d'énergie interne.

Un cylindre horizontal de volume constant est divisé par un piston mobile sans frottement en deux compartiments (C_1 et C_2) initialement de même volume. Les parois du cylindre et du piston sont imperméables à la chaleur. De l'hélium (gaz parfait monoatomique, $\gamma = 5/3$) est emprisonné dans chaque compartiment. À l'état initial C_1 et C_2 sont dans le même état ($P_0 = 1$ atm, $V_0 = 1$ litre et $T_0 = 300$ K). C_1 reçoit, à l'aide d'une résistance chauffante, de la chaleur du milieu extérieur. On supposera la transformation quasi-statique.

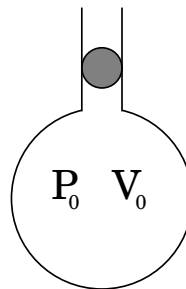
Déterminer les pressions, volumes et températures dans les deux compartiments quand la pression du gaz dans C_1 devient, à l'équilibre, 1,5 atm.

Déterminer la variation d'énergie interne dans C_1 et C_2 ainsi que la quantité de chaleur fournie par la résistance chauffante.

5 Mesure de γ par la méthode des petites oscillations.

Cette méthode est parfois appelée méthode de Rückhardt.

Un récipient ouvert, de forme quelconque, surmonté d'un tube vertical calibré de rayon r (section $\sigma = \pi r^2$) contient de l'air, gaz parfait, à la pression atmosphérique P_a . Une bille d'acier sphérique de masse m et de rayon r est introduite dans le tube. On admet qu'il n'y a pas de frottement, et que l'ensemble (récipient + tube + bille) est étanche.



1/ La bille est descendue très lentement jusqu'à sa position d'équilibre. Déterminer alors la pression P_0 de l'air à l'intérieur de l'ensemble (récipient + tube)². Dans la suite on désignera par V_0 son volume.

2. On démontrera (ou on admettra) que la résultante des forces de pression exercées sur la bille par le gaz contenu dans le tube a pour norme $\pi r^2 P_0$.

2/ La bille est amenée à l'extrémité supérieure du tube et abandonnée sans vitesse initiale. On prend pour origine des abscisses la position d'équilibre précédente. À l'instant t , on désigne par x l'abscisse de la bille mesurée sur la verticale ascendante et par P et V , pression en volume d'air de l'ensemble (récipient + tube).

- Appliquer le principe fondamental de la dynamique à la bille.
- On suppose que la transformation imposée au gaz par le mouvement de la bille est adiabatique et réversible. On admettra en outre que $|V - V_0| \ll V_0$. Montrer que la bille est animée d'un mouvement oscillatoire dont on calculera la période τ . En déduire la relation donnant γ : $\gamma = 4\pi^2 m V_0 / (P_0 \sigma^2 \tau^2)$.
- Application numérique : $P_a = 1,013 \times 10^5$ Pa, $\sigma = 2$ cm², $V_0 = 10$ litres, $m = 15$ g. La mesure donne $\tau = 1$ s. En déduire la valeur de γ qui en découle pour l'air. Est-ce en accord avec ce que vous savez ?

6 Thermochimie : loi de Kirchhoff.

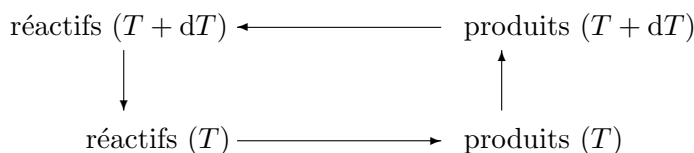
Un système subit une transformation qui change totalement sa composition chimique. On écrit cette transformation sous la forme générique (un cas particulier sera traité à la question 3/)

réactifs \rightarrow produits.

Cette transformation a lieu à la température T , à l'air ambiant ($P = P_{\text{ext}} = C^{\text{ste}}$), et libère vers l'extérieur une quantité de chaleur Q_P .

1/ Relier la quantité de chaleur Q reçue par le système à la variation d'enthalpie du système au cours de la transformation. Quelle est la relation entre Q et Q_P ?

2/ On veut déterminer $(\partial Q_P / \partial T)_P$. Pour cela on considère le cycle suivant (toutes les transformations ont lieu à la pression constante $P = P_{\text{ext}}$) :



Dans les conditions de l'expérience, on note C_P^1 la capacité thermique à pression constante du réactif et C_P^2 celle du produit de réaction.

En faisant le bilan enthalpique sur ce cycle, établir une relation entre $(\partial Q_P / \partial T)_P$, C_P^1 et C_P^2 . Cette relation est appelée deuxième loi de Kirchhoff.

3/ On considère la réaction $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Les deux réactifs sont gazeux et le produit est de l'eau liquide. À pression atmosphérique et à $\theta_0 = 25$ °C on a $Q_P^0 = 68,32$ kcal par mole d'eau produite. En utilisant la loi de Kirchhoff établie à la question précédente, déterminer Q_P à une température θ comprise entre 0 et 100 °C. On assimilera les réactifs à des gaz parfaits diatomiques et on supposera que les capacités thermiques de l'eau et des réactifs sont indépendantes de la température.

On donne $R = 2$ cal.K⁻¹.mol⁻¹, et la masse molaire de l'eau est de 18 g. Donner les valeurs de C_P^1 et C_P^2 puis l'expression numérique de Q_P à $\theta = 0$ °C et à $\theta = 100$ °C. Conclure.

7 Calorimétrie par effet Joule.

On suspend dans un récipient adiabatique (vide d'air) un cylindre d'aluminium de masse m . Le cylindre comporte une cavité dans laquelle on a placé un filament de platine de capacité calorifique μ , et dont la résistance électrique R dépend de la température selon la loi $R = R_0(1 + a\theta)$, où la température θ est exprimée en $^{\circ}\text{C}$. On maintient aux bornes du filament une différence de potentiel U constante pendant un temps τ .

1/ On considère que toute la chaleur dégagée par le filament (par effet Joule) sert à échauffer le système (filament + cylindre). Écrire le bilan énergétique sur un temps dt pendant lequel la température du système (filament + cylindre) bouge de $d\theta$. En déduire l'équation différentielle reliant dt à $d\theta$ en fonction de U , R_0 , a , θ , μ , m et de la capacité calorifique massique c_{Al} de l'aluminium.

2/ Connaissant les températures initiale θ_i et finale θ_f , déterminer c_{Al} . Donner son expression littérale puis numérique.

données : $R_0 = 50 \Omega$; $a = 0,2 \text{ K}^{-1}$; $\mu = 8 \text{ J.K}^{-1}$; $\theta_i = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\theta_f = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $U = 50 \text{ V}$; $m = 90 \text{ g}$; $\tau = 40 \text{ s}$. On donne également la masse molaire de l'aluminium, $\mathcal{M}_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$. Déterminer la capacité calorifique molaire de l'aluminium.

8 Autres exercices et problèmes

Suite de l'exercice 6 du TD1 : Calculer le travail reçu par le gaz piégé dans la colonne de gauche du tube lors de la transformation (supposée réversible).

Voici une liste d'exercices que vous pouvez traiter en vous reportant sur la page web de l'enseignement :

- Partiel 2003/2004 : problème 2, sauf la dernière question (corrigé).
- Rattrapage 2006/2007 : exercice 1 (non corrigé).
- Interrogation 2007/2008 : exercice 1 (non corrigé).
- Interrogation 2009/2010 : exercices 2 et 3 (non corrigés).
- Partiel 2009/2010 : problème 2, atypique (non corrigé).
- Rattrapage 2009/2010 : problème 2, intéressant (non corrigé).
- Interrogation 2010/2011 : exercice 2 (non corrigé).
- Partiel 2010/2011 : problème 1 (corrigé).
- Interrogation 2011/2012 : exercice 2 (non corrigé).
- Partiel 2011/2012 : problème 1 (corrigé).
- Interrogation 2012/2013 : exercice 3 (non corrigé).