

## 2A002, Bases de Thermodynamique

Lundi 15 octobre 2018 – Durée : 1h30.

*Tout document interdit. Les calculatrices, baladeurs et autres appareils électroniques sont interdits.*

### Exercice 1 – Loi d'état d'un gaz réel (barème indicatif : 8 points/30)

Sur un système composé de  $n$  moles de gaz réel, on a montré que les coefficients thermoélastiques  $\beta$  et  $\chi$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$\beta = \frac{nR}{pV} \quad \chi = \frac{V^2}{nRTV - 2an^2},$$

où  $p$  est la pression,  $T$  la température,  $V$  le volume de gaz,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits et  $a$  une constante donnée positive.

1. Rappeler les définitions du coefficient de variation de pression isochore  $\beta$  et du coefficient de compressibilité isotherme  $\chi$ , ainsi que leurs unités. En déduire l'unité de  $a$ .
2. A partir de la question précédente, montrer que la différentielle  $dp$  peut s'exprimer en fonction de  $dT$  et  $dV$  par  $dp = p\beta dT - \frac{1}{\chi V} dV$ .
3. En utilisant les expressions données de  $\beta$  et  $\chi$ , mettre  $dp$  sous la forme  $dp = X(T, V)dT + Y(T, V)dV$ . Expliciter  $X$  et  $Y$ .
4. Montrer mathématiquement que  $dp$  est bien une différentielle totale exacte.
5. En intégrant la forme différentielle, expliciter la loi d'état  $p = p(T, V)$ . Pour déterminer la constante d'intégration, utiliser la donnée suivante : dans la limite  $a \rightarrow 0$  le gaz se comporte comme un gaz parfait.

### Exercice 2 – Transformation cyclique (barème indicatif : 16 points/30)

Une mole de gaz parfait monoatomique est contenue dans un cylindre de section  $S$ , de parois diathermes, fermé par un piston de masse négligeable pouvant se déplacer verticalement sans frottement. Le gaz est initialement à l'équilibre dans l'état noté  $A$ , à la température  $T_A$  et pression  $p_A$  données. Le gaz décrit un cycle composé des trois transformations **réversibles** suivantes :

- une compression isotherme  $AB$  pour amener le gaz à la pression  $p_B$  donnée,
- un échauffement isobare  $BC$  qui ramène le gaz à son volume initial,
- et enfin, un refroidissement isochore  $CA$ .

Pour les applications numériques, on prendra  $T_A = 300 \text{ K}$ ,  $p_A = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p_B = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $R = 8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\ln(5) \simeq 3/2$ .

1. Représenter schématiquement le cycle dans un diagramme de Clapeyron  $p(V)$ , en faisant figurer les points  $A$ ,  $B$ ,  $C$ .
2. Les 3 transformations du cycle sont réalisées dans l'enceinte cylindrique à piston. Pour chaque transformation, faites un schéma en proposant les moyens pratiques à mettre en œuvre pour la rendre possible. Commentez.

3. Exprimer en fonction des données les volumes  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_C$  et la température  $T_C$ . Faire les applications numériques à la main.
4. Justifier rapidement que la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz est  $C_v = 3R/2$ . En déduire les expressions des variations d'énergie interne du gaz entre les différents états :  $\Delta U_{AB}$ ,  $\Delta U_{BC}$ ,  $\Delta U_{CA}$ . Faire les applications numériques.
5. Donner les expressions du travail et de la quantité de chaleur échangés par le système constitué par le gaz et le milieu extérieur sur chacune des transformations :  $W_{AB}$ ,  $W_{BC}$ ,  $W_{CA}$ , et  $Q_{AB}$ ,  $Q_{BC}$ ,  $Q_{CA}$ . Faire les applications numériques.
6. Effectuer numériquement la somme des travaux  $W_{cycle}$  et des quantités de chaleur  $Q_{cycle}$  obtenus à la question précédente, donner leurs signes et commenter.

### Exercice 3 – détentes réversible et irréversible d'un gaz réel (*barème indicatif : 6 points/30*)

On considère une mole de gaz dont l'équation d'état et l'énergie interne sont données par :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \quad U = \bar{C}_v T - \frac{a}{V} + K.$$

$a$  et  $K$  sont des constantes données ( $a > 0$ ),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $\bar{C}_v$  est la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz, supposée constante et donnée.

Le gaz se détend de manière isotherme entre l'état 0 ( $V_0$  et  $T_0$  sont donnés) et l'état 1 ( $V_1$  donné, avec  $V_1 > V_0$ ).

1. Exprimer les pressions  $p_0$  et  $p_1$  en fonction des données.
2. Exprimer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{01}$  en fonction des données.
3. Exprimer en fonction des données le travail  $W_{01}$  et la quantité de chaleur  $Q_{01}$  échangés entre le gaz et le milieu extérieur pendant la transformation.
4. On considère à présent une détente irréversible entre les deux mêmes états 0 et 1, réalisée en imposant pendant toute la transformation  $p_{ext} = p_1 = \text{constante}$ . Exprimer en fonction des données le travail  $W'_{01}$  et la quantité de chaleur  $Q'_{01}$  échangés entre le gaz et le milieu extérieur pendant cette transformation.

Ex 1 Loi d'état gaz réel.

$$1) \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$\downarrow$  en  $K^{-1}$                        $\downarrow$  en  $Pa^{-1}$

$$1/[\chi] = Pa = \frac{[an^2]}{[V^2]} \rightarrow a \text{ en } Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$$

$$2) \quad dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = p\beta dT + \frac{-1}{\chi V} dV$$

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

$$3) \quad dp = \frac{nR}{V} dT - \left( \frac{nRTV - 2an^2}{V^3} \right) dV$$

$$X = \frac{nR}{V} \quad Y = -\frac{nRT}{V^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$4) \quad \left( \frac{\partial X}{\partial V} \right)_T = -\frac{nR}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial X}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V$$

$\Rightarrow dp$  est une différentielle totale exacte

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V = -\frac{nR}{V^2}$$

$$5) \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow p(V, T) = \frac{nRT}{V} + f(V)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} + f'(V)$$

$$\Rightarrow f'(V) = \frac{2an^2}{V^3} \Rightarrow f(V) = -\frac{an^2}{V^2} + K$$

$$\Rightarrow p(V, T) = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2} + K$$

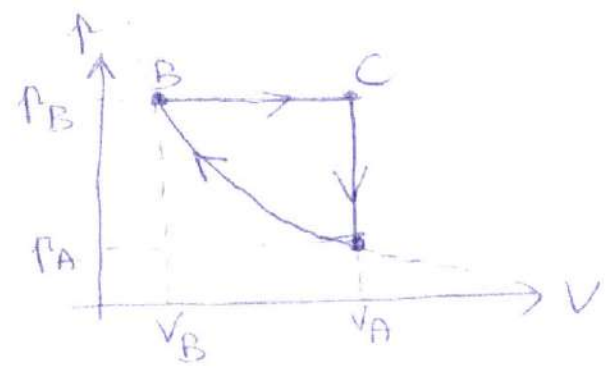
$$\Rightarrow pV = nRT - \frac{an^2}{V} + KV$$

$$a \rightarrow 0 \quad pV \rightarrow nRT \Rightarrow K \rightarrow 0$$

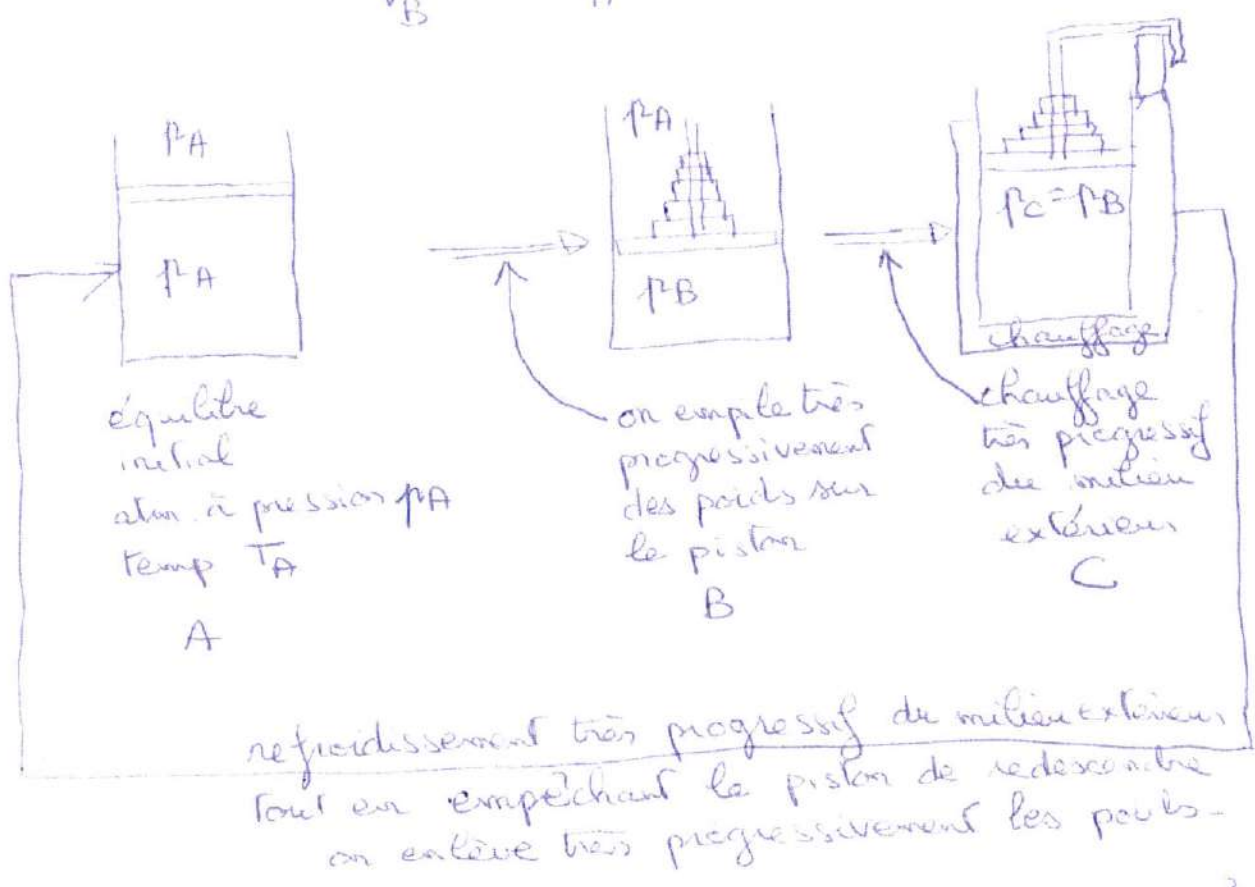
$$pV = nRT - \frac{an^2}{V} \Rightarrow \boxed{V \left[ p + \frac{an^2}{V^2} \right] = nRT}$$

# Exercice 2

1)



2)



3)

$$V_A = \frac{RT_A}{P_A}$$

AN  $V_A = \frac{8 \times 300}{10^5} = 24 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$P_B V_B = P_A V_A \Rightarrow V_B = \frac{P_A}{P_B} V_A$$

AN  $V_B = \frac{24}{5} \times 10^{-3} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$V_C = V_A$$

AN  $V_C = 24 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{R} = \frac{P_B V_A}{R}$$

AN:  $T_C = \frac{10^5 \times 24 \times 10^{-3} \times 5}{8} = 15 \times 10^2 = 1500 \text{ K}$

4)

$$C_v = n \bar{C}_v = 1 \times \frac{3R}{2} \text{ pour un gaz monoatomique}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3R}{2} (T_B - T_A) = C$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3R}{2}(T_C - T_B)$$

$$\text{AN } \Delta U_{BC} = \frac{3 \times 8}{2}(1500 - 300) \quad \textcircled{5}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3R}{2}(T_A - T_C) = -\Delta U_{BC} = 12 \times 1200$$

$$-\Delta U_{CA} = \Delta U_{AC} = 14400 \text{ J}$$

$$5) W_{AB} = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV = - \int_A^B \frac{RT_A}{V} dV = -RT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\text{AN } W_{AB} = -8 \times 300 \times \ln \frac{1}{5}$$

$$= +8 \times 300 \times \ln 5$$

$$= \frac{3}{2} \times 8 \times 300$$

$$= 3600 \text{ J}$$

$$W_{BC} = - \int_B^C p_{\text{ext}} dV = - \int_B^C p dV = -p_B(V_C - V_B)$$

$$\text{AN } W_{BC} = -5 \times 10^5 \times \left[24 - \frac{24}{5}\right] \times 10^{-3}$$

$$= -8 \times 10^2 \times 24 \times \left[\frac{4}{5}\right] = -9600 \text{ J}$$

$$W_{CA} = 0 \quad (CA = \text{isochore})$$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = -W_{AB} \quad \text{AN } Q_{AB} = -3600 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} \quad \text{AN } Q_{BC} = 14400 + 9600 = 24000 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} \quad \text{AN } Q_{CA} = -14400 \text{ J}$$

$$6) W_{\text{cycle}} = -9600 + 3600 = -6000 \text{ J} < 0$$

(cycle moteur)

$$Q_{\text{cycle}} = 24000 - 14400 - 3600$$

$$= 24000 - 18000 = 6000 \text{ J} > 0$$

$$\Rightarrow W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \quad (\text{normal car c'est un cycle})$$



# Exercise 3

(4)

$$1) \quad p_0 = \frac{RT_0}{V_0} - \frac{a}{V_0^2} \quad p_1 = \frac{RT_1}{V_1} - \frac{a}{V_1^2} \quad \text{avec } T_1 = T_0$$

$$2) \quad \Delta U_{01} = U_1 - U_0 \\ = \bar{C}_v (T_1 - T_0) + a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$3) \quad W_{01} = - \int_0^1 p_{\text{ext}} dV = - \int_0^1 p dV = + \int_{V_0}^{V_1} \left( - \frac{RT_0}{V} + \frac{a}{V^2} \right) dV \\ = -RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + \left[ -\frac{a}{V} \right]_{V_0}^{V_1} = -RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} - a \left[ \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right]$$

$$Q_{01} = \Delta U_{01} - W_{01} = \bar{C}_v (T_1 - T_0) + RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} \\ + a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$4) \quad W'_{01} = - \int_0^1 p_{\text{ext}} dV = - p_1 (V_1 - V_0) \\ = - \left( \frac{RT_1}{V_1} - \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - V_0) = - \left[ RT_1 - RT_1 \frac{V_0}{V_1} - \frac{a}{V_1} + \frac{aV_0}{V_1^2} \right] \\ = -RT_1 + RT_1 \frac{V_0}{V_1} - \frac{a}{V_1} + \frac{aV_0}{V_1^2}$$

$$Q'_{01} = \Delta U_{01} - W'_{01} = \frac{a}{V_0} - \frac{a}{V_1} + RT_1 - RT_1 \frac{V_0}{V_1} + \frac{a}{V_1} - \frac{aV_0}{V_1^2} \\ = RT_1 \left( 1 - \frac{V_0}{V_1} \right) + \frac{a}{V_0} \left( 1 - \frac{V_0^2}{V_1^2} \right)$$