

Systèmes Thermodynamiques

Tester les connaissances

Définir un système.	C'est un morceau de matière qui va être l'objet de notre étude.
Que sont les variables d'état d'un système ?	C'est l'ensemble des variables macroscopiques dont la connaissance est suffisante pour décrire l'état macroscopique d'un système.
Qu'est ce qu'une variable intensive ?	C'est une variable qui est indépendante de la quantité de matière du système.
Qu'est ce qu'une variable extensive ?	C'est une variable qui dépend de la quantité de matière du système. Elle est additive quand on réunit deux sous-systèmes.
Qu'est ce qu'une équation d'état ?	C'est l'équation mathématique qui relie éventuellement les variables d'état d'un système.
Définir la variance d'un système.	C'est le nombre de paramètres intensifs qu'on peut librement choisir sans remettre en cause l'état d'équilibre du système.
Qu'est ce qu'un système ouvert ?	Un système est dit ouvert s'il échange de la matière avec le milieu extérieur.
Qu'est ce qu'un système fermé ?	Un système est dit fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.
Qu'est ce qu'un système calorifugé ?	Un système est dit calorifugé s'il n'échange par d'énergie thermique avec l'extérieur.
Qu'est ce qu'un système isolé ?	Un système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
Définir une phase.	C'est une zone de l'espace où les paramètres intensifs évoluent de manière continue avec l'espace.
Qu'est ce qu'un système homogène ?	C'est un système qui ne contient qu'une seule phase.
Qu'est ce qu'un système hétérogène ?	C'est un système qui contient au moins deux phases.
Quand dit-on d'une phase qu'elle est homogène ?	Une phase est dite homogène si tous les paramètres intensifs ont une même valeur indépendamment du point considéré, c'est-à-dire si ces paramètres intensifs sont uniformes.
Définir un état d'équilibre thermodynamique.	Un système est dit en équilibre lorsque ses variables d'état n'évoluent pas au cours du temps et qu'il n'existe aucun transfert de matière ou d'énergie.
Définir un état stationnaire (ou régime permanent).	Un système est dans un état stationnaire (ou en régime permanent) si ses variables d'état n'évoluent pas au cours du temps.
Donner l'équation d'état d'un gaz parfait	$PV = nRT$
Quelle est la définition théorique d'un gaz parfait ?	Un gaz est parfait s'il est constitué de particules ponctuelles sans interaction entre elles.
Définir la pression partielle d'un gaz parfait.	Dans un mélange gazeux, la pression partielle de chaque gaz est égale à la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans la même enceinte, le volume et la température demeurant inchangés.

Que vaut la pression totale en fonction des pressions partielles de tous les gaz ?	$P_{\text{tot}} = \sum_i P_i$
Comment relier la pression partielle d'un gaz parfait à la fraction molaire ? Comment s'appelle cette loi ?	$P_i = x_i P_{\text{tot}}$ c'est la loi de Dalton.
Quels sont les noms et les significations physiques des termes correctifs de l'équation de Van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	<ul style="list-style-type: none"> — nb est le covolume et traduit le fait que les particules ne sont pas ponctuelles et qu'il existe des interactions répulsives à très courte distance ; — $\frac{an^2}{V^2}$ est la pression moléculaire et traduit le fait qu'il existe des interactions attractives à courte distance entre les particules.
Expression de la variation de volume élémentaire lors d'une variation de pression dP et de température dT .	Pour information - inutile de connaître cette formule $dV = V\alpha dT - V\chi_T dP$
Principe zéro de la thermodynamique	<ul style="list-style-type: none"> • Deux corps, mis en contact prolongé, se mettent en équilibre thermique. • Principe zéro de la thermodynamique : si un système C est en équilibre thermique avec deux systèmes A et B séparément alors A et B se trouvent également en équilibre thermique entre eux. $T_A = T_C \text{ et } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$

Définir la moyenne temporelle de la vitesse d'une particule	C'est la valeur moyenne de la vitesse d'une particule suivie pendant une durée Δt . $\langle v \rangle_t = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v(t) \cdot dt$.
Définir la moyenne spatiale	On considère un volume élémentaire dV centré en M et contenant dN molécules à un instant t fixé. $\bar{v} = \frac{1}{dN} \sum_{i=1}^{dN} \vec{v}_i(t)$
Modèle du gaz parfait monoatomique	Gaz formé d'atomes, supposés ponctuels sans aucune interaction mutuelle.
Vitesse moyenne et quadratique (Maxwell-Boltzmann)	$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$
Expression de la pression cinétique d'un GP (HP)	$P_{\text{cine}} = \frac{Nmu^2}{3V} = \frac{1}{3} n^* mu^2$
Lien entre énergie cinétique et température	$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} mu^2$
Energie interne d'un GPM	$U = \frac{3}{2} nRT$
Définir la capacité thermique à volume constant	On appelle capacité thermique à volume constant d'un système Σ fermé, la grandeur C_v telle qu'une variation de température du système dT entraîne une variation d'énergie interne dU proportionnelle à C_v : $dU = C_v dT \quad \text{transformation à volume constant}$

Tester les Bases

TLB_{MtE} 1 Systèmes thermodynamiques

Caractériser les systèmes suivants :

1. du thé dans une bouteille thermos.
2. un élément cubique (1 mm^3) à l'intérieur d'une bouteille d'eau.
3. un être humain.
4. de l'eau liquide, des glaçons et de l'air enfermés dans une bouteille plastique.

TLB_{MtE} 2 Intensif/Extensif

Dire si les grandeurs suivantes sont extensives ou intensives : masse volumique, charge électrique, masse, quantité de mouvement, moment cinétique, énergie, concentration.

TLB_{MtE} 3 Bille

Une bille de fer est piégée dans un glaçon. On définit comme système l'ensemble {bille + glaçon}. Combien de phases comporte le système et quelle est leur nature ?

TLB_{MtE} 4 Volume molaire d'un gaz parfait

1. Retrouvez le volume molaire d'un gaz parfait dans les CNTP. Que devient-il dans les conditions usuelles ($P = 1 \text{ bar}$ et $T = 25 \text{ °C}$) ?
2. Calculer la masse d'air contenu dans la salle de classe assimilée à un parallélépipède rectangle de $6 \times 5 \times 3 \text{ m}$ à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 20 \text{ °C}$?

Exercices incontournables

Ex 1 Enceinte à deux compartiments

On place dans les deux compartiments d'une enceinte la même quantité n de gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section $S = 200 \text{ cm}^2$. Initialement, les deux gaz ont la même température $T_0 = 300 \text{ K}$, le même volume $V = 10.0 \text{ L}$ et la même pression $P_0 = 10.0 \text{ bar}$. Le piston est au centre de l'enceinte, à l'abscisse $x = 0$.

On élève la température du compartiment de gauche jusqu'à $T_F = 350 \text{ K}$, tout en maintenant la température du compartiment de droite à T_0 . Calculer l'abscisse x du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

TLB_{MtE} 5

1. On dépose un glaçon de masse m sortant du congélateur dans une coupelle et on l'abandonne à l'air libre. Quel est l'état final ? Dans cette transformation le système constitué par le glaçon reçoit-il du travail ? du transfert thermique ?
2. En hiver, un ballon de baudruche initialement à l'équilibre dans un lieu chauffé est apporté à l'extérieur. le système constitué par le ballon et l'air qu'il contient reçoit-il du travail ? du transfert thermique ?
3. Comment peut-on qualifier les transformations précédentes.

TLB_{MtE} 6 Changements d'état

1. Dans une centrale nucléaire à REP (réacteur à eau pressurisée), le circuit primaire contient de l'eau liquide dont la température varie entre 286 °C en entrée de la cuve du réacteur et 323 °C en sortie de la cuve. Déterminer si la pression est de $1,55 \text{ bar}$, $15,5 \text{ bar}$ ou 155 bar .
2. On remplit à moitié une bouteille d'eau minérale en plastique avec de l'eau chaude, puis on la ferme bien. Que se passe-t-il quand la bouteille refroidit ? Pourquoi ?

Ex 2 Distance interatomique

Connaissant la masse molaire du fer $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g/mol}$ et la masse volumique du fer solide $\rho = 7,8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, calculer la distance typique entre deux atomes de fer dans le fer solide. On pourra supposer l'arrangement régulier des atomes : c'est-à-dire comme un empilement de cubes de côtés a dont chaque centre est occupé par un atome de fer.

Commenter sachant que le rayon du fer est estimé à $r = 140 \text{ pm}$.

Ex 3 Variables d'état

On considère la relation : $dV/V = \alpha \cdot dT - \chi_T \cdot dP$.

1. Surpression dans un thermomètre à alcool : Un thermomètre à alcool est à une température telle que son réservoir et sa hauteur sont complètement remplis de liquide, d'équation d'état $V = f(P, T)$. Connaissant les coefficients thermoélastiques : $\alpha = 11,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ et $\chi_T = 3,4 \cdot 10^{-5} atm^{-1}$ (supposés constants), montrer qu'une simple variation de température de $0,5 \text{ }^\circ C$ suffit à créer une surpression considérable. Que se passe-t-il ?

2. Compressibilité d'un solide : Un morceau de métal est pris à $20 \text{ }^\circ C$ sous une pression $P_0 = 1 atm$. Déterminer la pression qu'il faut exercer sur ce morceau de métal pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à la valeur $30 \text{ }^\circ C$. On donne $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ et $\chi_T = 7 \cdot 10^{-12} Pa^{-1}$.

Ex 4 Echauffement à volume constant

Un fluide d'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ est enfermé dans un récipient de volume constant V_0 . L'état initial est caractérisé par $T = T_0, P = P_0$.

Le volume étant maintenu constant, on impose une augmentation de température ΔT : T passe de T_0 à $T_0 + \Delta T$ et la pression passe de P_0 à $P_0 + \Delta P$.

1. Le fluide est un gaz parfait, exprimer ΔP en fonction de P_0, T_0 et ΔT . Calculer ΔP pour $\Delta T = 1 K, P_0 = 1 bar$ et $T_0 = 300 K$.

2. Le fluide est une phase condensée idéale, indilatable et incompressible. Déterminer ΔP .

3. HP : Le fluide a un coefficient de dilatation α et un coefficient de compressibilité isotherme χ_T constants dans le domaine de température et de pression considérés. Ecrire son équation d'état (valable dans ce domaine de T et de P) et exprimer ΔP .

Pour le mercure ($\alpha = 1,5 \cdot 10^{-4} K$ et $\chi_T = 3,8 \cdot 10^{-11} Pa^{-1}$), calculer ΔP pour $\Delta T = 1 K$.

4. Que se passe-t-il si dans un thermomètre à liquide celui-ci atteint le haut de la colonne ?

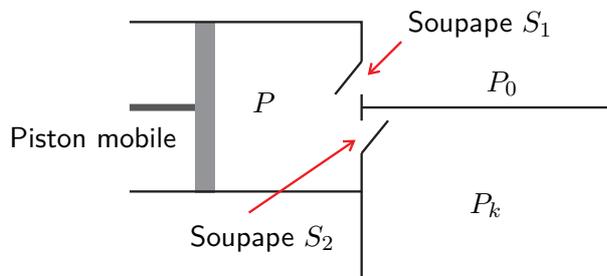
Ex 5 Pression dans un pneu

1. Un pneu sans chambre (de volume supposé constant) est gonflé à froid ($\theta = 20 \text{ }^\circ C$) au moyen d'air sous une pression de $2,1 bar$. Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche désormais une pression de $2,3 bar$. Justifier et déterminer le paramètre manquant.

2. On gonfle à température constante un pneu de volume $V = 50 L$, avec de l'air comprimé assimilé à un gaz parfait. Cet air comprimé est contenu dans un réservoir de volume $V_0 = 80 L$ où la pression initiale est $P_0 = 15 bar$. La pression initiale du pneu est considérée nulle et sa pression finale est $P_f = 2,6 bar$. Déterminer la pression P_1 dans le réservoir à la fin du gonflage d'un pneu, puis le nombre de pneus que l'on peut gonfler.

Ex 6 Utilisation d'une pompe

Un réservoir de volume V_0 contient initialement de l'air (assimilable à un gaz parfait) à la pression P_0 . On peut augmenter cette pression en y refoulant de l'air à l'aide d'une pompe. La pompe est constituée d'un cylindre dans lequel coulisse sans frottement un piston actionné par un moteur. Le volume maximal du cylindre est V (le piston est alors en début de course à gauche), le volume minimal du cylindre est v (le piston est en fin de course à droite). Lorsque le piston se déplace vers la gauche, les soupapes S_1 et S_2 sont d'abord fermées, puis S_1 s'ouvre dès que la pression de l'air résiduel contenu dans le cylindre devient égale à la pression atmosphérique P_0 ; l'air extérieur est alors aspiré par la pompe. Lorsque le piston se déplace vers la droite, S_1 se ferme, l'air contenu dans le cylindre est comprimé, puis S_2 s'ouvre dès que la pression de l'air du cylindre devient égale à celle de l'air contenu dans le réservoir, l'air du cylindre est alors refoulé dans le réservoir.



Nous supposons qu'au cours des diverses transformations, l'air décrit une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique internes à température constante (transformation isotherme).

1. Au cours du coup de pompe k , le volume du cylindre passe de v à V puis de V à v . La pression P dans le réservoir passe de P_{k-1} à P_k . Déterminer la relation de récurrence entre les P_k .

2. Déterminer P_{lim} valeur de P lorsque $P_{k-1} = P_k$. Quelle est la signification de cette pression ?

3. Déterminer la suite $P_k - P_{lim}$, puis l'expression de P_k .

Ex 7 Effusion d'un gaz

On considère deux compartiments de volume V_1 et V_2 . L'ensemble est maintenu à la température T . Entre les deux compartiments, un petit trou de section s a été percé. Initialement on a N_a particules d'un gaz parfait dans V_1 . On note N_1 et N_2 les nombres de particules dans les volumes V_1 et V_2 et on adopte le modèle suivant : les particules ont toutes le même module de vitesse v et leur vitesse est suivant les directions $\vec{u}_x, -\vec{u}_x, \vec{u}_y, -\vec{u}_y, \vec{u}_z$ et $-\vec{u}_z$.

1. Quel est le nombre $dN_{1 \rightarrow 2}$ passant de V_1 à V_2 entre t et $t + dt$?
2. En déduire les équations différentielles vérifiées par N_1 et N_2 en fonction de N_1, N_2, s, v et $V = V_1 = V_2$.
3. Etablir les expressions de N_1 et N_2 en fonction du temps.
4. Définir un temps caractéristique τ .
5. Comment varie-t-il en fonction de la masse du gaz si on admet que $v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$?
6. Quelle peut être l'application pratique de ce phénomène d'effusion gazeuse ?

Ex 8 Pluie

Des gouttes de pluie de masse $m = 0,1$ g et de vitesse $v = 1$ m/s frappent la surface d'une vitre verticale de surface $S = 2$ m², en formant un angle $\alpha = 30^\circ$ par rapport à la verticale en arrivant sur la vitre. La densité de goutte est $n^* = 800$ gouttes/m³. On suppose que lors de leur choc, les gouttes rebondissent de manière parfaite.

1. Combien de gouttes dN frappent la vitre pendant la durée dt ?
2. Exprimer la variation dp de la quantité de mouvement de ces dN gouttes au cours de leur rebond.
3. Déterminer la force exercée sur la vitre pendant dt .
4. En déduire la pression P exercée par ces gouttes sur la vitre. La calculer.

Ex 9 Vaporisation

Un récipient indilatable de volume V initialement vide est thermostaté à la température $\theta_0 = 100$ °C. On y introduit une masse $m = 1$ g d'eau.

1. En considérant que la vapeur d'eau est un gaz parfait calculer le volume minimal V_{min} du récipient pour que toute la vapeur d'eau soit sous forme de vapeur.
2. On prend $V = 1,0$ L. Déterminer la fraction massique de vapeur d'eau x_{vap} dans le récipient.

Ex 10 Gaz réel de Clausius

1. Donner l'équation d'état d'un gaz parfait. Quelles sont les deux hypothèses qui définissent au niveau microscopique un gaz parfait ?
2. L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé aux faibles pressions par l'équation d'état molaire :

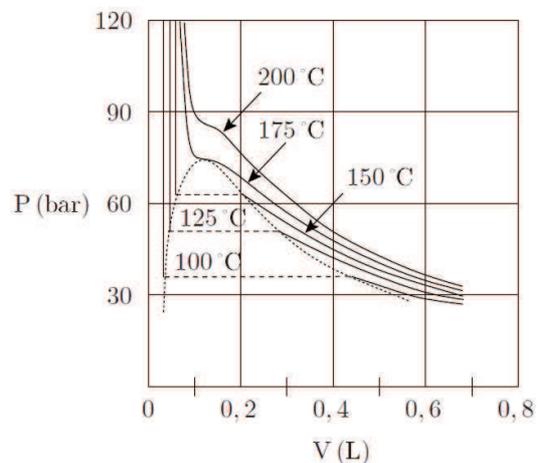
$$P(V_m - b) = RT$$

où b est une constante positive caractéristique de ce gaz.

- 2.1. Ecrire cette équation d'état pour une quantité n de matière quelconque.
- 2.2. Quelle est l'hypothèse du gaz parfait qui reste valable pour ce gaz et quelle est celle qui ne l'est plus.
- 2.3. Tracer l'allure de quelques courbes isothermes en coordonnées d'Amagat ($y = PV$ en fonction de P). Si on obtient de telles isothermes expérimentalement comment en déduire la valeur de b ?
- 2.4. Déterminer la limite du produit PV quand P tend vers 0 et commenter le résultat obtenu.

Ex 11 Isotherme d'Andrews

La figure présente les courbes expérimentales (isotherme d'Andrews) représentant la pression P d'une mole de fluide en fonction du volume V occupé pour différentes températures.



1. Déterminer les coordonnées (P_c, V_c) du point critique.
2. Préciser l'état du fluide et calculer les titres molaires x_v et x_l de la vapeur et du liquide pour
 - ◊ $V = 0,6$ L et $\theta = 110$ °C.
 - ◊ $P = 110$ bar et $\theta = 110$ °C.
 - ◊ $V = 0,2$ L et $\theta = 125$ °C.
3. Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante sèche à la pression de 40 bar ?

Ex 12 Stockage dans un Ballon

On souhaite stocker une masse m d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par une cuve fermée indéformable et de volume $V_0 = 200$ L. Pour simplifier, on suppose qu'il est initialement vide. Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à $T_1 = 333$ K passe à la température $T = 773$ K. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. L'équation d'état de l'eau liquide dans le domaine étudié autour de $(P_0 = 1 \text{ bar}, T_0 = 273 \text{ K})$ est donnée par

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$$

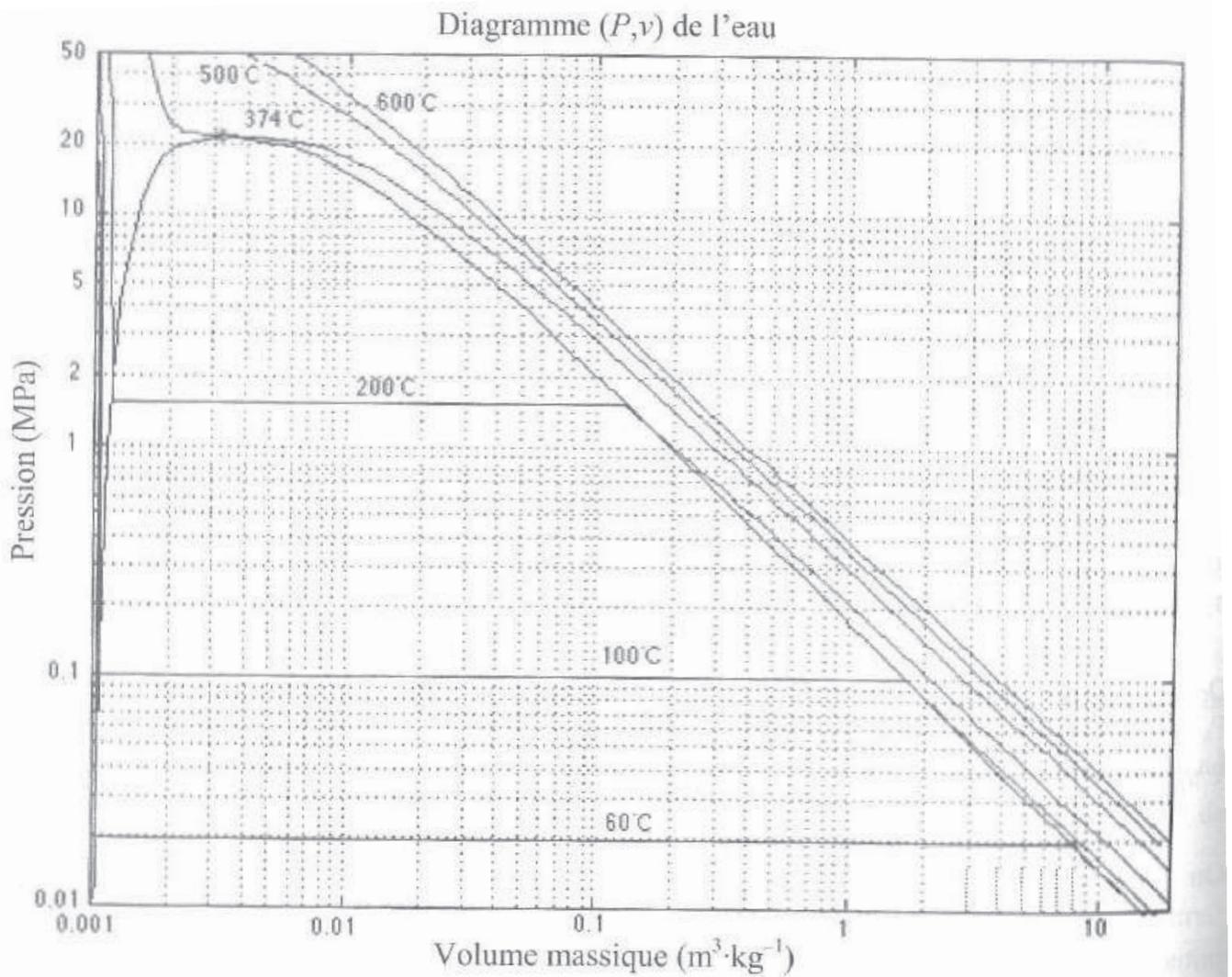
avec $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\chi_T = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

1. Lorsqu'il est rempli, le ballon contient $m_1 = 100$ kg d'eau.

1.1. En utilisant le diagramme de Clapeyron (P, v) fourni en échelles logarithmiques, déterminer la composition du mélange liquide gaz dans le ballon à T_1 .

1.2. Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Déterminer la pression P_1 correspondante et commenter.

2. Le ballon est maintenant presque vide et contient seulement $m_2 = 400$ g. Reprendre les questions précédentes et déterminer la pression P_2 à l'issue de l'échauffement. Conclusion.



Exercices pour s'entraîner et/ou pour aller plus loin

Ex 13 Atmosphère

1. Calculer la vitesse de libération (méca) et la vitesse quadratique moyenne du dihydrogène et du diazote à la surface des quatre planètes telluriques pour une température de 300 K. Est-il possible d'avoir une atmosphère autour de ces planètes.

Planète	Diamètre(km)	Rapport $\frac{m}{M_T}$
Mercure	4878	0,055
Vénus	12104	0,815
Terre	12756	1
Mars	6794	0,107

2. Quel devrait être l'ordre de grandeur de la température pour que les molécules de diazote échappent à l'attraction terrestre ?

Ex 14 Energie interne

Les valeurs expérimentales de l'énergie interne massique de la vapeur d'eau sont les suivantes :

T(K)	523	573	623	673
à $P = 10$ bar	2711	2793	2874	2956
à $P = 20$ bar	2683	2773	2859	2944

1. Tracer les courbes donnant l'énergie interne en fonction de la température.
2. A-t-on un gaz parfait ? Justifier.
3. Comparer la capacité thermique à volume constant à celle d'un gaz parfait monoatomique.

Ex 15 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Un gaz parfait en équilibre thermique dans une enceinte à la température T est constitué de N molécules de masse m . Les chocs moléculaires se traduisent par une répartition aléatoire des vitesses des molécules suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Ainsi le nombre de molécules de l'enceinte dont le module de la vitesse est compris entre v et $v + dv$ est donné par :

$$dN_v = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv$$

$$= N f(v) dv$$

1. Que représente $f(v)$? Donner l'allure de la fonction $f(v)$.
2. Calculer la vitesse moyenne $\langle v \rangle$ et la vitesse quadratique moyenne u d'une molécule de ce gaz. On donne

$$I_k = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^k dx \quad I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$I_1 = \frac{1}{2\alpha} \quad I_k = \frac{k-1}{2\alpha} I_{k-2}.$$

3. Donner les valeurs numériques de $\langle v \rangle$ et de u pour le diazote à $T = 273$ K. Commenter.
4. Dédurre de ce qui précède l'expression de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule en fonction de k_B et de T .
5. En utilisant la loi des gaz parfaits, montrer que la pression est donnée par $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ avec n^* la densité moléculaire.
6. Le trajet en ligne droite effectué par une molécule de gaz entre deux chocs s'appelle le libre parcours moyen. il est donné par la relation suivante :

$$\ell_m = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \sigma^2 n^*}$$

où σ est le diamètre des molécules. Pour le diazote, on donne $\sigma_{N_2} = 3,77 \cdot 10^{-10}$ m. Exprimer ℓ_m en fonction de P et T . Calculer ℓ_m pour du diazote lorsque $T = 273$ K et $P = 1,00 \cdot 10^5$ Pa. Que devient cette valeur si la pression est réduite d'un facteur 10^8 ? Pourquoi dit-on qu'à très basse pression, les phénomènes de paroi sont prépondérants ?