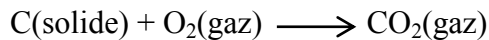




2^{ème} Série des TDs (avec réponses détaillées et commentées)

Exercice 1 :

On considère un système thermodynamique constitué d'une mole de carbone solide et une mole de dioxygène gazeux. Ce système subit une transformation isotherme suivant la réaction chimique suivante:



En supposant que les gaz considérés dans cette réaction sont parfaits, trouvez la relation entre les quantités de chaleur Q_v et Q_p échangées entre le système thermodynamique et son milieu extérieur durant la transformation.

Exercice 1: Solution détaillée: Voir chapitre 3, diapositives 27 et 28

Lorsqu'un gaz parfait évolue à température constante, la relation entre Q_p et Q_v est la suivante: $Q_p = Q_v + RT\Delta n$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = n_{\text{CO}_2} - (n_{\text{C}} + n_{\text{O}_2}) = 1 - (0 + 1) = 0 \text{ mol.}$$

$$\text{Donc: } Q_p = Q_v$$

Exercice 2 :

On considère un système thermodynamique constitué d'une mole d'hydrogène gazeux (H_2) et une demi mole de dioxygène gazeux (O_2). Ce système subit une transformation suivant la réaction chimique suivante:



En supposant que les gaz considérés dans cette réaction sont parfaits, trouvez la relation entre les quantités de chaleur Q_v et Q_p échangées entre le système thermodynamique et son milieu extérieur durant la transformation dans les deux cas suivants:

1. La température T de la réaction chimique est égale à 90°C .
2. La température T de la réaction chimique est égale à 110°C .

Exercice 2: Solution détaillée: Voir chapitre 3, diapositives 27-28

Lorsqu'un gaz parfait évolue à température constante, la relation entre Q_p et Q_v est la suivante: $Q_p = Q_v + RT\Delta n$

1. La température T de la réaction chimique est égale à 90°C , donc H_2O obtenu par cette réaction est à l'état liquide. Dans ce cas:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = n_{\text{H}_2\text{O}} - (n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}) = 0 - (1 + \frac{1}{2}) = -1,5 \text{ mol.}$$

$$\text{Donc: } Q_p = Q_v - 1,5 \times 8,314 \times (90 + 273,15) = Q_v - 4,53 \text{ kJ}$$

2. La température T de la réaction chimique est égale à 110°C , donc H_2O obtenu par cette réaction est à l'état gazeux. Dans ce cas:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = n_{\text{H}_2\text{O}} - (n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}) = 1 - (1 + \frac{1}{2}) = -0,5 \text{ mol.}$$

$$\text{Donc: } Q_p = Q_v - 0,5 \times 8,314 \times (110 + 273,15) = Q_v - 1,6 \text{ kJ}$$

Exercice 3 : (c'est identique à l'exercice N°14 de la 1^{ère} série des TDs)

Dans cet exercice, nous allons étudier quelques transformations réversibles d'un système thermodynamique constitué d'un gaz parfait. Pour simplifier l'étude, on se limitera au cas où le système thermodynamique est fermé.

Déterminez les variations ΔU et ΔH ainsi que le travail W et la quantité de chaleur Q échangés entre le système et son milieu extérieur dans les 4 types de transformations thermodynamiques suivantes:

1. Transformation isotherme (représentez graphiquement le diagramme de Clapeyron)
2. Transformation isobare

3. Transformation isochore
4. Transformation adiabatique

Exercice 3 : Solution détaillée (voir solution détaillée de l'exercice N°14 de la 1^{ère} série des TDs)

1. Transformation isotherme :

Le système thermodynamique est constitué d'un gaz parfait. Pour simplifier l'étude, on suppose que ce système thermodynamique est fermé.

Puisque le gaz est parfait, on a donc : $PV = Cte$ (d'après la loi de Boyle-Mariotte).

Rappel de la loi de Boyle-Mariotte : A température constante, la pression P d'une quantité donnée de gaz est inversement proportionnelle à son volume V . Autrement dit, à $T = Cte$, nous avons $PV = \text{Constante positive notée } a$

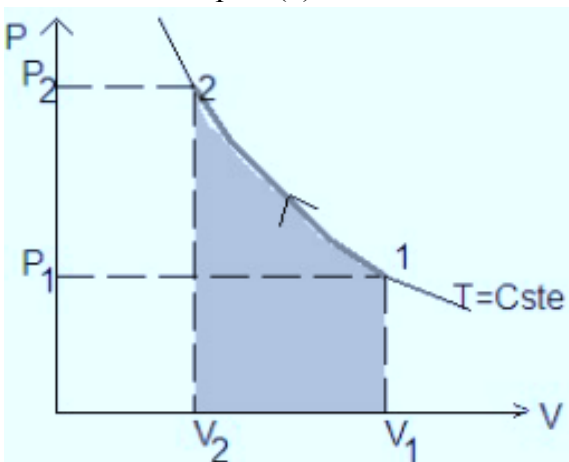
$PV = a \Rightarrow P = a/V$. C'est équation n'est rien d'autre que l'expression mathématique de la fonction définie par $f(x) = a/x$

Traçons les fonctions: $f_1(x) = 1/x$; $f_2(x) = 4/x$; $f_3(x) = 9/x$ et $f_4(x) = 16/x$.

On peut facilement en déduire la forme générale de la représentation graphique de la fonction $f(x) = a/x$. On peut aussi facilement en déduire la forme générale de la représentation graphique de la fonction $P = P(V)$. Cette représentation porte généralement le nom de **diagramme de Clapeyron**

Question: Comment s'appelle la forme des représentations graphiques de ces fonctions

Remarque: L'hyperbole dont l'expression mathématique est la plus simple est la représentation graphique de la fonction f définie par $f(x) = 1/x$.



Rappel:

Le diagramme de Clapeyron, ou diagramme P-V, est une représentation graphique de la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume V pour suivre l'évolution d'une transformation. **Il n'est possible de tracer un tel diagramme que lorsque la pression est définie dans le système, c'est-à-dire dans une transformation réversible ou quasi-statique.**

Sur le **diagramme de Clapeyron** la transformation isotherme est représentée par un déplacement de l'état 1 à l'état 2. T étant constante ($T_1 = T_2 = T = \text{Constante}$ durant toute la transformation), donc:

La 1^{ère} loi de Joule, appelée aussi **loi de Joule et Gay-Lussac**, énonce que **l'énergie interne** d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

La 2^{ème} loi de Joule, appelée aussi **loi de Joule-Thomson**, énonce que **l'enthalpie** d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Ces lois ne sont valables qu'à quantité de matière constante. Voir:

- 1) <https://www.universalis.fr/encyclopedie/lois-de-joule-thermodynamique/>
- 2) <https://www.techno-science.net/definition/6766.html>

Notons ΔU_{12} la variation de l'énergie interne entre l'état initial (1) et l'état final (2). Puisque le gaz est parfait et la transformation est isotherme, alors, d'après la 1^{ère} loi de Joule, ΔU_{12} est nulle: $\Delta U_{12} = C_v \Delta T_{12} = n c_{v,n} \Delta T_{12} = n c_{v,n} (T_2 - T_1) = 0$

Notons ΔH_{12} la variation de l'enthalpie ΔH_{12} entre l'état initial (1) et l'état final (2). Puisque le gaz est parfait et la transformation est isotherme, alors, d'après la 2^{ème} loi de Joule, ΔH_{12} est nulle: $\Delta H_{12} = C_p \Delta T_{12} = n c_{p,n} \Delta T_{12} = n c_{p,n} (T_2 - T_1) = 0$.

La transformation étant réversible, la pression extérieure P_{ext} est donc constamment en équilibre avec la pression P du gaz pendant toute la transformation. Donc, le travail échangé au cours de cette transformation entre l'état 1 et l'état 2 s'écrit:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV$$

La transformation étant isotherme, donc : $PV = nRT = P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{Cte}$

Ainsi, l'expression du travail W_{12} pour une transformation isotherme devient :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} -PV \cdot \frac{dV}{V} = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \cdot \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Et puisque $P_1 V_1 = P_2 V_2$, on a alors : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$

Ainsi, l'expression de W_{12} peut également s'écrire en fonction des pressions P_1 et P_2 :

$$W_{12} = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = P_2 V_2 \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

La chaleur échangée est donnée par l'application du premier principe de la thermodynamique:

$\Delta U_{12} = C_v \Delta T_{12} = 0$ car le gaz est parfait et la transformation est isotherme.

Donc: $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0$

Ainsi:

$$Q_{12} = -W_{12} = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = P_1 V_1 \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = P_2 V_2 \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Si la valeur de la température est connue ou donnée dans l'énoncé, on peut alors exprimer W_{12} et Q_{12} aussi de la manière suivante :

$$W_{12} = nRT_{12} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT_{12} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{12} = nRT_{12} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT_{12} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

où $T_{12} = T_1 = T_2$

Remarques :

- 1) Il faut toujours exprimer les grandeurs énergétiques demandées (W_{12} , Q_{12} , etc...) en fonction des variables d'état dont les valeurs sont déjà connues ou données dans l'énoncé.
- 2) Dans la plupart des exercices de thermodynamique, on donne rarement la valeur de la variable d'état maintenue constante pendant la transformation considérée. Autrement dit :
 - Lorsqu'on considère une transformation isotherme, la valeur de la température est rarement donnée.
 - Lorsqu'on considère une transformation isobare, la valeur de la pression est rarement donnée.
 - Lorsqu'on considère une transformation isochore, la valeur du volume est rarement donnée.

2. Transformation isobare :

La transformation étant isobare, la pression du gaz reste donc constante entre les deux états 1 et 2 ($P = P_1 = P_2 = P_{1,2} = \text{Cte}$ durant toute la transformation). Le travail W_{12} entre 1 et 2 vaut donc :

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV = -P_{12} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{12} \cdot (V_2 - V_1) = -P_1 \cdot (V_2 - V_1) = -P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

car : $P_{1,2} = P_1 = P_2 = \text{Cte}$

Si la valeur de la pression n'est pas connue (car la transformation est isobare), alors on peut utiliser la loi des gaz parfaits pour exprimer la pression: $P = nRT/V$

Et puisque $P_1 = P_2$, on aura alors:

$$\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$$

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$

$$\Delta U_{12} = mc_{v,m} \Delta T_{12} = nc_{v,n} \Delta T_{12} = C_v \Delta T_{12} = C_v (T_2 - T_1)$$

$$Q_{12} = C_v \Delta T_{12} - W_{12} = C_v (T_2 - T_1) + P_{12} \cdot (V_2 - V_1)$$

avec $P_{12} = P_1 = P_2$ peut être remplacée par nRT_1/V_1 ou nRT_2/V_2

$$\Delta H_{12} = mc_{p,m} \Delta T_{12} = nc_{p,n} \Delta T_{12} = C_p \Delta T_{12} = C_p (T_2 - T_1)$$

Rappelons que les capacités calorifiques C_p et C_v sont reliés par la relation de Mayer: $C_p - C_v = nR$ dans le cas d'un gaz parfait

3. Transformation isochore :

La transformation étant isochore, le volume du gaz reste donc constant entre les deux états 1 et 2 ($V = V_1 = V_2 = V_{12} = \text{Cte}$ durant toute la transformation), le travail W_{12} entre 1 et 2 vaut donc:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV = 0$$

Le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U_{12} = Q_{12} \quad \text{où} \quad \Delta U_{12} = mc_{v,m} (T_2 - T_1) = nc_{v,n} (T_2 - T_1) = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{12} = mc_{p,m} \Delta T_{12} = nc_{p,n} \Delta T_{12} = C_p \Delta T_{12} = C_p (T_2 - T_1)$$

Rappelons que les capacités calorifiques C_p et C_v sont reliés par la relation de Mayer: $C_p - C_v = nR$ dans le cas d'un gaz parfait

4. Transformation adiabatique :

La transformation étant adiabatique, la chaleur échangée durant la transformation est donc nulle : $Q_{12} = 0$

Le premier principe de la thermodynamique donne alors :

$$\Delta U_{12} = nc_{v,n} (T_2 - T_1) = mc_{v,m} (T_2 - T_1) = C_v (T_2 - T_1) = W_{12} + Q_{12} = W_{12} + 0 = W_{12}$$

$$\Delta H_{12} = nc_{p,n} (T_2 - T_1) = mc_{p,m} (T_2 - T_1) = C_p (T_2 - T_1)$$

Rappelons que les capacités calorifiques C_p et C_v sont reliés par la relation de Mayer: $C_p - C_v = nR$ dans le cas d'un gaz parfait

Rappel:

En thermodynamique, l'**indice adiabatique** d'un gaz (corps pur ou mélange), aussi appelé **coefficient adiabatique**, **exposant adiabatique** ou **coefficient de Laplace**, noté gamma γ , est défini comme le rapport de ses capacités thermiques à pression constante (C_p) et à volume constant (C_v): $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$

Pour un **gaz parfait monoatomique** le coefficient de Laplace vaut toujours 5/3. Pour un **gaz parfait diatomique** il vaut 7/5 = 1,4 dans des conditions usuelles de température (autour de 20°C).

Exercice 4 :

Pour une petite transformation réversible d'**une mole** d'un gaz parfait, on pose:

$$\delta Q = c_v dT + \ell_v dV = c_p dT + \ell_p dP \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

En calculant les différentielles dU et dH et en exploitant les propriétés d'un gaz parfait, montrez que l'on a les 7 relations fondamentales suivantes: 1) $dU = c_v dT$; 2) $\ell_v = P$; 3) $dU = c_p dT$; 4) $\ell_p = -V$; 5) $c_p - c_v = R$; 6) $c_v = R/(\gamma - 1)$; 7) $c_p = \gamma R/(\gamma - 1)$

Exercice 4 : Solution détaillée

Par définition, nous avons $dU = \delta Q + \delta W$. Ce qui donne en variables d'état T et V pour une petite transformation réversible: $dU = c_v dT + (\ell_v - P) dV$.

Puisqu'il s'agit d'un gaz parfait, la 1^{ère} loi de Joule (**loi de Joule et Gay-Lussac**) énonce que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Donc, l'expression précédente montre que: $\ell_v = P$ et $dU = c_v dT$

De même, $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$.

En variables d'état T et P , on obtient: $dH = c_p dT + (\ell_p + V) dP$

Puisqu'il s'agit d'un gaz parfait, la 2^{ème} loi de Joule (**loi de Joule-Thomson**) énonce que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Donc, l'expression précédente montre que: $\ell_p = -V$ et $dH = c_p dT$

On sait que: $dH = dU + d(PV)$

L'équation d'une mole d'un gaz parfait étant $PV = RT$, l'équation $dH = dU + d(PV)$ donne: $c_p dT = c_v dT + R dT$. On en tire immédiatement la relation de Mayer: $R = c_p - c_v$

La relation $\gamma = c_p/c_v$ couplée avec la relation précédente permet de trouver rapidement les 2 autres relations:

$$c_v = R/(\gamma - 1) \quad \text{et} \quad c_p = \gamma R/(\gamma - 1)$$

Remarques:

1) La relation de Mayer ($c_p - c_v = R$), les expressions de c_v et c_p , ainsi que les expressions différentielles dU et dH doivent être parfaitement connues. Elles sont très importantes car elles interviennent dans la majorité des exercices liés aux gaz parfaits.

2) Le coefficient de Laplace γ , appelé aussi indice adiabatique du gaz parfait est sans unité. Pour des températures proches de 20 °C on pose généralement $\gamma = 5/3$ pour un gaz monoatomique. $\gamma = 7/5$ pour un gaz diatomique quelle que soit la température.

Exercice 5 :

Un gaz parfait dans l'état $P_1 = 1 \text{ bar}$, $V_1 = 2\ell$, $T_1 = 300 \text{ K}$, subit une transformation isotherme réversible qui fait doubler son volume. Calculez le travail et la chaleur échangés avec l'extérieur durant cette transformation.

Exercice 5 : solution détaillée

La transformation étant réversible, alors nous avons par définition: $\delta W = -PdV$ avec $PV = P_1 V_1$ car il s'agit d'un gaz parfait en transformation isotherme. On en tire par intégration: $W = -P_1 V_1 \ln 2 = -139 \text{ J}$

Le gaz étant parfait et la transformation est isotherme, donc: $\Delta U = W + Q = 0$. On en tire la quantité de chaleur échangée: $Q = -W = 139 \text{ J}$

Pour effectuer cette transformation, le thermostat à 300 K doit donc fournir 139 J d'énergie calorifique au gaz pour maintenir sa température constante.

Remarque: Le fait que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépende que de sa température est fondamental. Ainsi, **quelle que soit la transformation** le menant d'une température T_1 à une température T_2 , sa variation d'énergie interne sera toujours : $\Delta U_{12} = C_v(T_2 - T_1)$

Pr. Abdelfettah BARHDADI, ENS-UM5, Rabat