

Thermodynamique

1. Définir un système **fermé**, puis un système **ouvert**.

Un système fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système ouvert peut échanger de la matière avec l'extérieur.

2. Parmi les paramètres d'état suivants indiquer lesquels sont **extensifs** et lesquels sont **intensifs** :

- pression **intensif**
- volume **extensif**
- masse **extensif**
- masse volumique **intensif**
- température **intensif**

3. Définir l'**énergie interne** U d'un système fermé.

L'énergie interne U d'un système macroscopiquement au repos dans le référentiel d'étude est la somme

- des énergies cinétiques de tous ses composants microscopiques (mouvement d'agitation thermique)
- des énergies potentielles d'interaction entre ses composants microscopiques

L'énergie interne est une **fonction d'état extensive**.

4. Énoncer la loi des gaz parfaits en définissant toutes les grandeurs utiles et leurs unités.

$$PV = nRT$$

P pression en pascal (Pa)

V volume en m^3

n nombre de mole du gaz considéré (mol)

T température en kelvin (K)

R constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

5. Sur quelles hypothèses repose le modèle du gaz parfait ?

Un gaz est parfait si les atomes ou molécules qui le constituent n'interagissent pas entre eux et si leur volume propre est négligeable devant le volume occupé par le gaz.

6. On considère un mélange idéal de gaz parfait. Soit n_i le nombre de moles du constituant i du mélange et $n = \sum_i n_i$ le nombre totale de moles de gaz.

- Rappeler la loi vérifiée par le mélange de pression P , de volume V et de température T .

$$PV = nRT = \sum_i n_i RT$$

- Définir la pression partielle P_i du gaz i .

$$P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i P_i$$

avec $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ pression partielle du gaz i . La pression partielle du gaz i correspond à la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume V , à la température T .

- Donner la relation entre P_i , P , n_i et n .

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n} P$$

7. Qu'est-ce qu'une phase condensée ?

Une phase solide ou liquide.

8. Définir une phase condensée idéale. En déduire son équation d'état.

Une phase condensée idéale est incompressible (quelle que soit la pression qu'on exerce le volume reste inchangé) et indilatable (le volume est indépendant de la température).

$$V = cte$$

9. Donner la définition mathématique de la **capacité thermique à volume constant** C_V et préciser ses unités SI.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

C_V se mesure en $J.K^{-1}$.

10. Donner le lien entre C_{V_m} la **capacité thermique molaire à volume constant** et C_V la capacité thermique à volume constant. Préciser les unités SI de C_{V_m} .

$$C_{V_m} = \frac{C_V}{n}$$

C_{V_m} se mesure en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

11. Donner le lien entre c_v la **capacité thermique massique à volume constant** et C_V la capacité thermique à volume constant, puis le lien entre c_v et C_{V_m} la capacité thermique molaire à volume constant. Préciser les unités SI de c_v .

$$c_v = \frac{C_V}{m} = \frac{C_{V_m}}{M}$$

c_v se mesure en $J.K^{-1}.kg^{-1}$.

12. Quelle est la propriété fondamentale de l'énergie interne d'un gaz parfait ?

L'énergie interne d'un gaz parfait dépend que de la température $U = U(T)$. On a alors

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

13. Exprimer la différentielle dU pour n mol de gaz parfait, puis ΔU , dans l'hypothèse où la capacité thermique molaire à volume constant C_{V_m} est constante.

$$dU = C_V dT = n C_{V_m} dT = m c_v dT$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = n C_{V_m} \Delta T = m c_v \Delta T$$

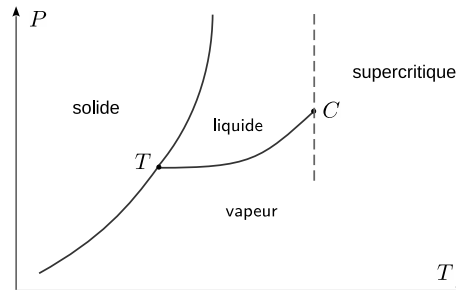
14. Exprimer ΔU pour n moles de gaz parfait monoatomique (GPM).

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

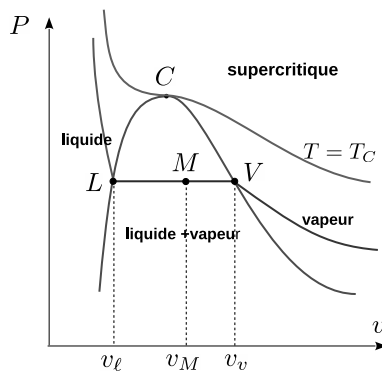
15. Exprimer ΔU pour n moles de gaz parfait diatomique.

$$\Delta U = \frac{5}{2}nR\Delta T$$

16. Tracer le diagramme (P, T) d'un corps pur. Préciser les domaines vapeur, liquide, solide, supercritique ainsi que le point triple et le point critique.



17.



Un mélange diphasé liquide-vapeur est caractérisé par un volume massique v_M représenté sur le diagramme (P, v) ci-contre. On supposera l'échelle horizontale linéaire.

- Préciser les domaines liquide, liquide+vapeur, vapeur, supercritique.
- Exprimer le titre en vapeur x_v en fonction de v_ℓ , v_v et v_M . Comment peut-on le relever graphiquement si on suppose l'échelle horizontale linéaire ?

$$x_v = \frac{v_M - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$$

18. Définir une transformation :

- isochore $V = cte$
- monobare $P^{\text{ext}} = cte$
- isobare $P = cte$
- monotherme $T^{\text{ext}} = cte$
- isotherme $T = cte$
- adiabatique $Q = 0$
- mécaniquement réversible $P = P^{\text{ext}}$
- quasistatique transformation suffisamment lente pour que la pression et la température soient définies tout au long de la transformation.

19. On considère un système délimité par des parois mobiles sur lesquelles s'exerce une pression extérieure P^{ext} .

- Exprimer le travail des forces de pression.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P^{\text{ext}} dV$$

- Simplifier l'expression précédente dans le cas d'une transformation monobare. On a $P^{\text{ext}} = cte$.

$$W = -P^{\text{ext}} \Delta V$$

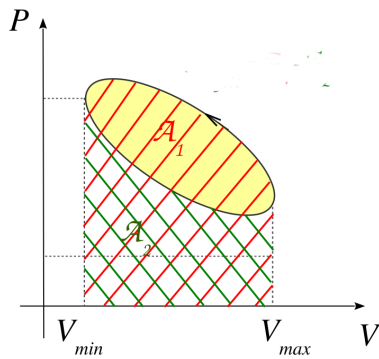
20. On considère une transformation quasistatique ou une transformation mécaniquement réversible.
- Exprimer le travail des forces de pression.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

- Simplifier l'expression précédente dans le cas d'une transformation isobare. On a $P = cte = P_0$.

$$W = -P_0 \Delta V$$

21.



On considère le cycle ci-contre :

Ce cycle est-il moteur ou récepteur? **récepteur**

Exprimer W_{cycle} en fonction d'une caractéristique du graphique.

$W_{\text{cycle}} = +\mathcal{A}$ avec \mathcal{A} l'aire du cycle.

détail : $W_{\text{cycle}} = +\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2 = +\mathcal{A}$

22. Citer les trois modes de transferts thermiques.

Conduction, convection, rayonnement.

23. Donner l'expression générale du premier principe pour un système fermé. Simplifier cette expression dans le cas où le système est macroscopiquement au repos et où il n'y a pas de travail de forces extérieures conservatives.

Lors d'une transformation quelconque d'un système **fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), on a

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta E_{c,\text{macro}} + \Delta E_p^{\text{ext}} + \Delta U = W + Q$$

- W travail algébriquement reçu par le système (autre que celui des forces conservatives déjà pris en compte dans le terme ΔE_p^{ext})
- Q transfert thermique (ou "chaleur") algébriquement reçu

Dans le cas où le système est macroscopiquement au repos et où il n'y a pas de travail de forces extérieures conservatives :

$$\Delta U = W + Q$$

24. Définir l'**enthalpie** H d'un système.

$$H = U + PV$$

L'enthalpie est une **fonction d'état extensive**. Elle est homogène à une énergie.

25. On considère un système fermé en évolution **monobare avec équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final**. Exprimer le bilan enthalpique ΔH dans le cas où **seules les forces de pression travaillent**.

$$\Delta H = Q$$

26. On considère un système fermé en **évolution isobare**. Exprimer le bilan enthalpique ΔH dans le cas où **seules les forces de pression travaillent**.

$$\Delta H = Q$$

27. On considère un système fermé en évolution **monobare avec équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'état initial** et dans l'état final. Exprimer le bilan enthalpique ΔH dans le cas général où **il existe un travail W_u autre que celui des forces de pression.**

$$\Delta H = Q + W_u$$

28. On considère un système fermé en **évolution isobare**. Exprimer le bilan enthalpique ΔH dans le cas général où **il existe un travail W_u autre que celui des forces de pression.**

$$\Delta H = Q + W_u$$

29. Donner la définition mathématique de la **capacité thermique à pression constante C_P** et préciser ses unités.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

C_P se mesure en J.K^{-1} .

30. Donner le lien entre C_{P_m} la **capacité thermique molaire à pression constante** et C_P la capacité thermique à pression constante. Préciser les unités SI de C_{P_m}

$$C_{P_m} = \frac{C_P}{n}$$

C_{P_m} se mesure en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

31. Donner le lien entre c_p la **capacité thermique massique à pression constante** et C_P la capacité thermique à pression constante, puis le lien entre c_p et C_{P_m} la capacité thermique molaire à pression constante. Préciser les unités de c_p .

$$c_p = \frac{C_P}{m} = \frac{C_{P_m}}{M}$$

c_p se mesure en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

32. Quelle est la propriété fondamentale de l'enthalpie d'un gaz parfait ?

L'enthalpie d'un gaz parfait de dépend que de la température $H = H(T)$. On a alors

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

33. Exprimer la différentielle dH pour n mol de gaz parfait, puis ΔH , dans l'hypothèse où la capacité thermique molaire à pression constante C_{P_m} est constante.

$$dH = C_P dT = nC_{P_m} dT = mc_p dT$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = nC_{P_m} \Delta T = mc_p \Delta T$$

34. Exprimer ΔH pour n moles de gaz parfait monoatomique GPM.

$$\Delta H = \frac{5}{2} nR \Delta T$$

35. Exprimer ΔH pour n moles de gaz parfait diatomique.

$$\Delta H = \frac{7}{2} nR \Delta T$$

36. Que peut-on dire de l'énergie interne et de l'enthalpie d'une phase condensée idéale.

$$H \simeq U$$

Pour une phase condensée idéale on confond H et U et on considère que ces deux fonctions d'état ne dépendent que de la température).

37. Exprimer ΔH (et ΔU) pour une masse m de phase condensée idéale de capacité thermique massique c .

$$\Delta H = \Delta U = mc\Delta T$$

38. Rappeler la relation de Mayer entre la capacité thermique molaire à pression constante C_{P_m} et la capacité thermique molaire à volume constant C_{V_m} d'un gaz parfait.

$$C_{P_m} - C_{V_m} = R$$

de manière équivalente : $C_P - C_V = nR$ et $c_p - c_v = \frac{R}{M}$.

39. Définir le coefficient γ (parfois appelé coefficient isentropique) et déterminer les expressions de C_{P_m} et C_{V_m} en fonction de R et γ pour un gaz parfait.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P_m}}{C_{V_m}} = \frac{c_p}{c_v} \quad C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad C_{P_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

40. Donner la valeur de γ pour un gaz parfait monoatomique puis pour un gaz parfait diatomique.

- gaz parfait monoatomique : $\gamma = \frac{5}{3}$
- gaz parfait diatomique : $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

41. Rappeler les lois de Laplace et leurs conditions d'utilisation.

Pour une transformation adiabatique quasistatique d'un GP ou une transformation adiabatique mécaniquement réversible d'un GP

$$PV^\gamma = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = cte$$

42. Donner la valeur de la capacité thermique massique de l'eau.

$$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

43. Définir l'enthalpie massique de vaporisation $\Delta h_{\text{vap}}(T)$ et préciser son signe.

$$\Delta h_{\text{vap}}(T) = h_v(T) - h_\ell(T)$$

avec

$h_\ell(T)$ enthalpie massique du liquide à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{\text{sat}}(T)$

$h_v(T)$ enthalpie massique de la vapeur à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{\text{sat}}(T)$

$\Delta h_{\text{vap}}(T) > 0$.

44. Interpréter physiquement $\Delta h_{\text{vap}}(T)$. Pourquoi l'appelle-t-on également chaleur latente de vaporisation ?

L'enthalpie massique de vaporisation représente l'énergie thermique qu'il faut fournir au système pour qu'il passe de manière isotherme ($T = \text{cte}$), à la pression d'équilibre pour la température considérée $P_{\text{sat}}(T)$, de la phase liquide à la phase vapeur.

Cette énergie peut être restituée lors de la liquéfaction. C'est pourquoi on utilise le terme de "chaleur latente".

45. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH pour une masse m de corps pur passant de l'état liquide à T , $P_{\text{sat}}(T)$ à l'état vapeur à T , $P_{\text{sat}}(T)$. On notera $L_{\text{vap}}(T) = \Delta h_{\text{vap}}(T)$ l'enthalpie (ou chaleur latente) de vaporisation à la température T

L'enthalpie est une fonction d'état extensive :

$$\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}}(T) = mL_{\text{vap}}(T)$$

46. Définir l'enthalpie massique de fusion $\Delta h_{\text{fus}}(T)$ et préciser son signe.

$$\Delta h_{\text{fus}}(T) = h_{\ell}(T) - h_s(T)$$

avec

$h_{\ell}(T)$ enthalpie massique du liquide à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{\text{eq}}(T)$

$h_s(T)$ enthalpie massique du solide à la température T , et à la pression d'équilibre $P_{\text{eq}}(T)$

$\Delta h_{\text{fus}}(T) > 0$ la fusion nécessite de l'énergie.

47. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH pour une masse m de corps pur passant de l'état liquide à T , $P_{\text{sat}}(T)$ à l'état solide à T , $P_{\text{eq}}(T)$. On notera $L_{\text{fus}}(T) = \Delta h_{\text{fus}}(T)$ l'enthalpie (ou chaleur latente) de fusion à la température T

Le corps pur se solidifie. L'enthalpie de solidification est l'opposée de l'enthalpie de fusion (la solidification libère de l'énergie thermique) : $\Delta h_{\text{sol}}(T) = -\Delta h_{\text{fus}}(T)$.

$$\Delta H = -m\Delta h_{\text{fus}}(T) = -mL_{\text{fus}}(T)$$

Thermochimie

On considère une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i$ avec la convention $\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif.

48. Donner l'expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ en fonction des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ(T)$ (loi de Hess).

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

49. Que valent les enthalpies standard de formation du dioxygène gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$, du dihydrogène gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g}))$, du diazote gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g}))$ et du carbone graphite et $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{\text{graphite}})$?

Quelle que soit la température

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{\text{graphite}}) = 0$$

car l'état standard de référence pour l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont respectivement l'état gazeux diatomique et pour le carbone l'état graphite.

50. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH , d'un système siège d'une réaction chimique, caractérisée par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, et évoluant d'un état $(T, P, \xi_i = 0)$ vers un état $(T, P, \xi = \xi_f)$.

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

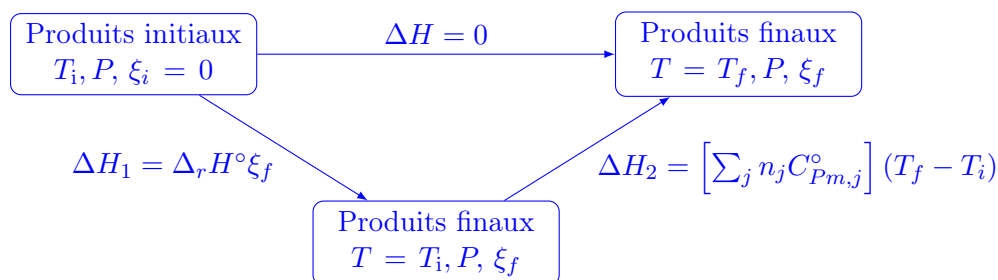
51. Donner l'inégalité vérifiée par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour une réaction exothermique.

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

52. Expliquer schématiquement le calcul de la température de flamme dans l'hypothèse d'une combustion isobare dans un réacteur adiabatique.

On réalise le tableau d'avancement et on détermine l'avancement final ξ_f .

On construit le diagramme sur lequel figure bilan de matière complet (en tenant compte de la présence éventuelle de constituants n'intervenant pas dans la réaction comme le diazote de l'air)



On effectue le bilan enthalpique $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ car transformation adiabatique isobare.

$$\Delta_r H^\circ \xi_f + \left[\sum_j n_j C_{Pm,j}^\circ \right] (T_f - T_i) = 0$$

Second principe

53. Rappeler la définition d'un thermostat.

Un thermostat est système fermé, susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique, dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé.

54. Donner l'expression du second principe de la thermodynamique.

À tout système à l'équilibre thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive** S appelée **entropie**.

Si, lors d'une transformation d'un **système fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), le système reçoit des transferts thermiques Q_i lors de la mise en contact avec des thermostats de température T_{ext_i} , la variation d'entropie vérifie l'inégalité :

$$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext}_i}}.$$

L'égalité est réalisée lorsque la transformation est réversible. Dans ce cas, lors de chaque transfert thermique la température du système est égale à la température du thermostat avec lequel il est en contact : $T_i = T_{\text{ext}_i}$ d'où, pour une transformation réversible :

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i}$$

L'unité SI de l'entropie est donc J.K^{-1}

55. Quel est le lien entre l'entropie massique de vaporisation $\Delta s_{\text{vap}}(T)$ et l'enthalpie massique de vaporisation $L_{\text{vap}}(T) = \Delta h_{\text{vap}}(T)$?

$$\Delta s_{\text{vap}}(T) = \frac{L_{\text{vap}}(T)}{T}$$

Machines thermiques : relations utiles

Voir polycopié "Machines thermiques" pour une révision complète.

56. Que peut-on dire de ΔU , ΔH et ΔS pour une transformation cyclique ?

U , H et S sont des fonctions d'état. Pour une transformation cyclique :

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = 0$$

57. On considère un fluide subissant une transformation cyclique au cours de laquelle il reçoit les transferts thermiques Q_F au contact d'un thermostat de température T_F et Q_C au contact d'un thermostat de température T_C . Exprimer le second principe et en déduire l'inégalité de Clausius.

Second principe : $\Delta S \geq \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$

Transformation cyclique $\Delta S = 0$

d'où $0 \geq \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$ que l'on nomme inégalité de Clausius et que l'on écrit sous la forme :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Si le cycle est **réversible** : $\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$

58. Donner les deux expressions équivalentes du premier principe appliqué aux systèmes ouverts en régime stationnaire, puis donner leurs expressions simplifiées en précisant les hypothèses simplificatrices utilisées.

$$(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(c_s^2 - c_e^2) + g(z_s - z_e) = w_u + q$$

- w_u travail utile massique reçu par le fluide (J.kg⁻¹).
- q transfert thermique reçu par le fluide (J.kg⁻¹)

$$D_m \left[(h_s - h_e) + \frac{1}{2}(c_s^2 - c_e^2) + g(z_s - z_e) \right] = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$

- \mathcal{P}_u puissance utile reçue par le fluide
- \mathcal{P}_{th} puissance thermique reçue par le fluide

Expressions simplifiées (premier principe "industriel") :

Lorsqu'on néglige l'énergie cinétique liée à l'écoulement et les effets de la pesanteur :

$$h_s - h_e = w_u + q$$
$$D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$