

SERIE D'EXERCICES N° 22 : BASES DE LA THERMODYNAMIQUE

Echelles thermométriques.

Exercice 1.

La résistance d'une thermistance varie avec la température Kelvin selon :

$$R = R_1 \exp \left[a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \text{ avec } a = 4,0 \cdot 10^3 \text{ K et } R_1 = 1,0 \cdot 10^3 \Omega \text{ à } T_1 = 300 \text{ K.}$$

1. Déterminer le coefficient de température $k(T) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ et le calculer à 300 K. Sachant que l'on mesure la résistance avec une

précision de 0,1 %, quelle variation de température peut-on détecter au voisinage de 300 K ?

2. Montrer que si T reste voisin de T_1 on peut se contenter d'une relation de la forme $R = A + B T$. Déterminer littéralement A et B , puis les calculer.

Exercice 2.

Une grandeur physique x est fonction de t , température Celsius. On remplace la loi $x(t)$ par une relation linéaire affine passant par les points $[t = 0^\circ \text{C}$ (fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale); $x = x_0$] et $[t = 100^\circ \text{C}$ (ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique normale); $x = x_{100}$] (échelle à deux points fixes)

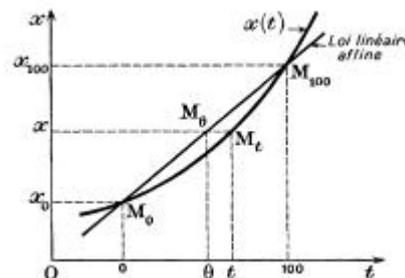
1. Montrer que l'on définit ainsi une échelle de température θ différente de l'échelle Celsius.

2. On appelle coefficient de température d'une grandeur physique x le coefficient a tel que : $x = x_0 (1 + a t)$.

a) Pour un coefficient de température de la forme $a = a_0 + k t$ déterminer l'écart $\theta - t$ en fonction de t .

b) Pour quelle température cet écart est-il maximum? Calculer cet écart maximum pour un liquide enfermé dans une enveloppe de verre si pour ce liquide :

$$a = 18 \cdot 10^{-5} + 1,3 \cdot 10^{-8} t.$$



Gaz parfaits.

Exercice 3.

Dans cet exercice, l'air est assimilé à un gaz parfait.

1. Un pneu sans chambre, de volume supposé constant, est gonflé à froid, à la température $\theta_1 = 20^\circ \text{C}$, sous la pression $P_1 = 2,1$ bar. Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche une pression $P_2 = 2,3$ bar ; quelle est alors sa température ?

2. Une bouteille d'acier, munie d'un détendeur, contient dans un volume $V_1 = 60 \text{ L}$, de l'air comprimé sous $P_1 = 15$ bar. En ouvrant le détendeur à la pression atmosphérique, quel volume d'air peut-on extraire à température constante ?

3. Un pneu de volume $V_1 = 50 \text{ L}$ est gonflé au moyen d'air comprimé contenu dans une bouteille de volume $V_0 = 80 \text{ L}$ sous $P_0 = 15$ bar. Si la pression initiale dans le pneu est nulle et la pression finale $P_1 = 2,6$ bar, déterminer la pression P dans la bouteille à la fin du gonflage d'un pneu, puis le nombre de pneus que l'on peut gonfler, l'opération se passant à température constante.

Exercice 4.

On veut vider un réservoir de volume V , initialement rempli d'air (considéré comme un gaz parfait), au moyen d'une pompe. La soupape Σ_1 est fermée si la pression p dans le corps de pompe est supérieure à la pression P du réservoir, ou si son volume diminue. La soupape Σ_2 est fermée si la pression p est inférieure à la pression P_0 constante.

Le volume v du corps de pompe est compris entre v_1 (volume résiduel) et v_2 .

On suppose que la température de l'air reste constante et égale à T .

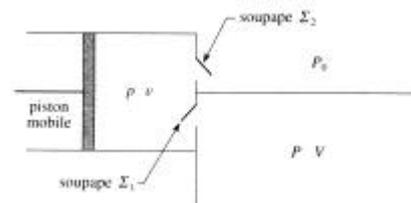
La valeur initiale de P est égale à P_0 .

1. Au cours du coup de pompe n , le volume v passe de v_1 à v_2 , puis de v_2 à v_1 .

La pression P dans le réservoir passe de P_n à P_{n+1} . Déterminer la relation de récurrence entre les P_n .

2. Déterminer P_{lim} , valeur de P lorsque $P_{n+1} = P_n$. Quelle est la signification de cette pression ?

3. Déterminer la suite $P_n - P_{\text{lim}}$, puis la valeur de P_n . Peut-on faire le vide dans le réservoir ?



Exercice 5.

Trois récipients contiennent respectivement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les conditions suivantes :

- H_2 : 2,25 L ; 250 mmHg ; 20°C ;
- O_2 : 5,50 L ; 250 mmHg ; 20°C ;

- N_2 : 1,40 L ; 760 mmHg ; 0 °C .

1. Calculer la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.
2. On mélange ces gaz dans le même récipient de volume 18,5 L à la température de 0 °C ; on suppose le mélange idéal. Calculer pour chaque gaz sa fraction massique, sa fraction molaire et sa pression partielle.

On donne les masses molaires atomiques : $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$.

Gaz réels, coefficients thermoélastiques.

Exercice 6.

Une mole de dioxyde de carbone obéit à l'équation de Van der Waals : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$.

1. Exprimer en fonction des variables indépendantes V et T , les coefficients de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ et de variation de

pression isochoire $\beta = \frac{1}{P}(\frac{\partial P}{\partial T})_V$.

2. En admettant la relation mathématique $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -(\frac{\partial V}{\partial P})_T (\frac{\partial P}{\partial T})_V$, en déduire le coefficient de compressibilité isotherme

$\chi_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ en fonction des variables indépendantes V et T .

Exercice 7.

Trouver l'équation d'état d'un système pour lequel :

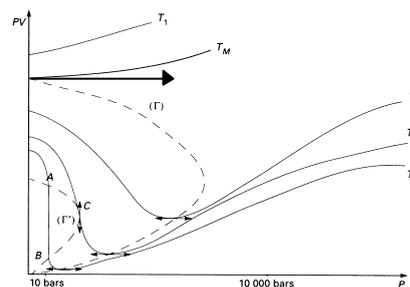
$\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ et $\chi_T = \frac{b}{V}$ les coefficients α et χ_T étant ceux définis à l'exercice 6 ; a et b étant des constantes.

Exercice 8.

La température de Mariotte T_M est telle qu'en diagramme d'Amagat, l'isotherme d'un gaz réel soit assimilable à l'isotherme d'un gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro (voir la figure).

1. Montrer que cela revient à écrire que le coefficient du terme en P dans le développement limité de PV au voisinage de $P = 0$ est nul pour l'isotherme à T_M .
2. En déduire la température de Mariotte d'un gaz réel obéissant à l'équation de

Berthelot-Clausius: $(P + \frac{a}{V^2T})(V - b) = RT$ pour une mole.



Exercice 9.

La longueur l d'un fil dépend des deux variables indépendantes : température T et force de traction f . On donne ses coefficients

thermoélastiques supposés constants : coefficient d'élongation à force de traction constante : $\lambda = \frac{1}{l}(\frac{\partial l}{\partial T})_f$; coefficient d'élasticité :

$k = \frac{1}{l}(\frac{\partial l}{\partial f})_T$. Etablir l'équation d'état de ce fil élastique en choisissant judicieusement un état de référence.

Energie interne, tables thermodynamiques.

Exercice 10.

Le tableau ci-dessous donne, avec trois chiffres significatifs exacts, le volume molaire V (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) et l'énergie interne molaire U (en $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$) de la vapeur d'eau à la température $t = 500 \text{ °C}$ pour différentes valeurs de la pression P (en bars). On donne en outre la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

P	1	10	20	40	70	100
V	$6,43.10^{-2}$	$6,37.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$1,56.10^{-3}$	$8,68.10^{-4}$	$5,90.10^{-4}$
U	56,33	56,23	56,08	55,77	55,47	54,78

1. Justifier sans calcul que la vapeur d'eau ne se comporte pas comme un gaz parfait.
2. On se propose d'adopter le modèle de Van der Waals pour lequel on a : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ et $U = U_{GP} - \frac{a}{V}$.
 - a) Calculer le coefficient a en utilisant les énergies internes des états à $P = 1 \text{ bar}$ et à $P = 100 \text{ bars}$. Calculer b en utilisant l'équation d'état de l'état à $P = 100 \text{ bars}$.
 - b) Quelle valeur obtient-on alors pour U à $P = 40 \text{ bars}$? Quelle température obtient-on alors en utilisant l'équation d'état avec $P = 40 \text{ bars}$ et $V = 1,56.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$? Conclure sur la validité du modèle.

Réponses.

Exercice 1.

1) $k(T) = -a/T^2$ et $k(300K) = -4,4 \cdot 10^2 K^{-1}$. 2) $A = R_1 (1 + a/T_1) = 1,4 \cdot 10^4 \Omega$ et $B = -a R_1 / T_1^2 = -4,4 \Omega \cdot K^{-1}$;

Exercice 2.

1) $x = \frac{x_{100} - x_0}{100} \theta + x_0$. 2.a) $\theta - t = \frac{kt(t-100)}{a_0 + 100k}$. 2.b) $\frac{d(\theta-t)}{dt} = 0$ pour $t = 50^\circ C$.

Exercice 3.

1) $T_2 = T_1 P_2 / P_1 = 48^\circ C$. 2) $V_f - V_i = V_i (\frac{P_i}{P_f} - 1) = 840 L$. 3) $P = P_0 - P_1 V_1 / V_0 = 13,4 \text{ bar}$ et $a = \frac{V_0}{V_1} (\frac{P_0}{P_1} - 1) = 7,6$:

7 pneus.

Exercice 4.

1) $P_{n+1} = \frac{P_n V + P_0 v_1}{v_2 + V}$. 2) $P_{\text{lim}} = P_0 \frac{v_1}{v_2}$. 3) $P_n = P_{\text{lim}} + \left(\frac{V}{v_2 + V} \right)^n (P_0 - P_{\text{lim}})$ et pour $n \rightarrow \infty$: $P_n \rightarrow P_{\text{lim}}$.

Exercice 5.

1) $m = \frac{PVM}{RT}$ et $m_{H_2} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ g}$; $m_{O_2} = 2,4 \text{ g}$; $m_{N_2} = 1,7 \text{ g}$.

2) Fraction massique : $y_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ et fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$: $y_{H_2} = 1,5\%$; $y_{O_2} = 57\%$; $y_{N_2} = 40\%$; $x_{H_2} = 18\%$;
 $x_{O_2} = 44\%$; $x_{N_2} = 36\%$. Pressions partielles : $P_i = x_i P$: $P_{H_2} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $P_{O_2} = 9,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $P_{N_2} = 7,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Exercice 6.

1) $\alpha = \frac{R V^2 (V-b)}{R T V^3 - 2a (V-b)^2}$ et $\beta = \frac{R V^2}{R T V^2 - a (V-b)}$. 2) $\chi_T = \frac{V^2 (V-b)^2}{R T V^3 - 2a (V-b)^2}$.

Exercice 7.

$V = \frac{3a}{4} T^4 - bP + C$ (défini à une constante près).

Exercice 8.

1) $(PV) = nRT_M + \frac{P^2}{2} \left(\frac{d^2(PV)}{dP^2} \right)_{P=0} + o(P^3)$. 2) $T_M = \sqrt{\frac{a}{Rb}}$.

Exercice 9.

Si $l = l_0$ pour $T = T_0$ et $f = 0$, $l = l_0 \exp[\lambda(T - T_0)] \exp(kf)$.

Exercice 10.

1) Ici $U(T)$ varie à $T = \text{cte}$. 2.a) $a = \frac{U_1 - U_{100}}{\frac{1}{V_{100}} - \frac{1}{V_1}} = 0,923 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ et $b = V_{100} - \frac{RT}{P_{100} + \frac{a}{V_{100}^2}} = 8,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.b) $U_{40} = 55,7(5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0,04 %) et $T = 779 \text{ K} = 505^\circ C$ (1 %) : modèle de Van der Waals satisfaisant.