

Correction CTE – TD 2

Premier principe – Bilans d'énergie

I - Détente de Joule–Gay-Lussac du dioxyde de carbone

$$1. \quad m = nM = \frac{P_i V_i}{RT_i} M = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ kg} = 28,4 \text{ g}$$

Erreur à ne pas commettre : le dioxyde de carbone est un gaz triatomique. Il est donc exclu d'utiliser les résultats concernant les gaz parfaits monoatomiques et diatomiques.

2. Deux rédactions possibles :

(a) Le système est {dioxyde de carbone}. L'enceinte qui le contient est calorifugée, donc $Q = 0$. Le dioxyde de carbone se détend dans le vide, donc au cours de cette détente la pression extérieure est celle du vide : $P_{ext} = 0 \implies W = -\int P_{ext} dV = 0$. À l'état initial, comme à l'état final, le système est au repos macroscopique, donc on peut écrire $\Delta U = W + Q$ et donc $\Delta U = 0$.

(b) Le système est {dioxyde de carbone + vide}. L'enceinte qui le contient est calorifugée, donc $Q = 0$. Le volume du système {dioxyde de carbone + vide} est constant, donc on a $V = Cste \implies dV = 0$ et donc $W = -\int P_{ext} dV = 0$. À l'état initial, comme à l'état final, le système est au repos macroscopique, donc on peut écrire $\Delta U = W + Q$ et donc $\Delta U = 0$.

Quelle que soit la façon de raisonner, on a $\Delta U = 0$.

D'autre part, on sait que pour un gaz parfait $U = U(n, T)$. Le système étant fermé, $n = Cste$, et la seule variable effective de l'énergie interne est la température. Étant donné que l'énergie interne ne varie pas, on en déduit que la température est constante¹. Or, pour un gaz parfait $H = H(n, T)$. Comme $n = Cste$ et $T = Cste$, on a donc $H = Cste$ et $\Delta H = 0$.

3. D'après l'énoncé $V_f = 5L$. D'après ce qui précède, on a $T_f = T_i = 298 \text{ K}$. On en déduit :

$$P_f = \frac{nRT_f}{V_f} = \frac{nRT_i}{V_f} = \frac{P_i V_i}{V_f} = 3,2 \text{ bar}$$

II - Gaz parfait

1. La transformation étant brusque, on peut raisonnablement penser que les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire : une modélisation adiabatique est la plus pertinente. Adiabatique n'est en aucun cas synonyme d'isotherme, on ne peut donc rien dire du tout a priori sur la température dans le système.

2. Dans l'état 1, l'équilibre mécanique est atteint mais pas l'équilibre thermique. Le piston est soumis aux deux forces de pression et au poids de la masse M . En introduisant un axe Oz orienté vers le haut, son équilibre se traduit par

$$P_1 S \vec{e}_z - P_0 S \vec{e}_z - Mg \vec{e}_z = \vec{0} \quad \text{soit} \quad P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

3. Au cours de la transformation $I \rightarrow 1$, le gaz reçoit un travail de la part du piston, mais aucun transfert thermique puisque la transformation est supposée adiabatique et donc $Q_{I \rightarrow 1} = 0$. Comme la masse est lâchée brutalement que le piston, la transformation est monobare avec $P_{ext} = P_0 + \frac{Mg}{S}$. On en déduit

$$W_{I \rightarrow 1} = -P_{ext} \Delta V \quad \text{soit} \quad W_{I \rightarrow 1} = -\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right) \cdot (V_1 - V_I)$$

Par application du premier principe ($\Delta U_{I \rightarrow 1} = Q_{I \rightarrow 1} + W_{I \rightarrow 1}$), on trouve ensuite

$$\Delta U_{I \rightarrow 1} = -\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right) \cdot (V_1 - V_I)$$

1. De façon plus rigoureuse, pour que cela soit vrai, il faut supposer que l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction monotone de la température, ce qui est toujours vérifié.

4. On connaît déjà P_1 :
$$P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}.$$

Le gaz étant parfait, la variation de son énergie interne est donnée par $\Delta U = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T$. On a alors $\frac{5}{2} nR(T_1 - T_I) = -P_1 \cdot (V_1 - V_I)$. On exprime ensuite les volume V_I et V_1 en fonction des températures et pressions en appliquant la loi des gaz parfaits, ce qui donne

$$\frac{5}{2} nR(T_1 - T_I) = P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} - \frac{nRT_I}{P_0} \right)$$

et donc

$$T_1 = \frac{2}{7} \left(\frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0} \right) T_0$$

Enfin, le volume V_1 se déduit de la loi des gaz parfaits :
$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

5. Les transferts thermiques entre le gaz contenu dans l'enceinte et l'extérieur au travers de la paroi de l'enceinte sont responsables de cette transformation.
6. Dans l'état final, l'équilibre est complètement atteint. La condition d'équilibre thermique impose l'égalité des températures du gaz et extérieure soit

$$T_2 = T_0.$$

Du point de vue de l'équilibre mécanique, rien n'a changé au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$, donc

$$P_2 = P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}.$$

Enfin, le volume se déduit de nouveau de la loi des gaz parfaits

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}.$$

7. La transformation $1 \rightarrow 2$ est monobare à la pression extérieure $P_2 = P_1$. On en déduit
$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1(V_2 - V_1).$$

La variation d'énergie interne est toujours donnée par $\Delta U = C_V \Delta T$ soit
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} nR(T_0 - T_1).$$

Le transfert thermique s'obtient par

$$\begin{aligned} Q_{1 \rightarrow 2} &= \Delta U_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} \\ &= \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) + P_1(V_2 - V_1) \\ &= \frac{5}{2} nR(T_0 - T_1) + P_1(V_2 - V_1) \\ &= -\Delta U_{I \rightarrow 1} + P_1(V_2 - V_1) \\ &= -W_{I \rightarrow 1} + P_1(V_2 - V_1) \\ &= P_1(V_1 - V_I) + P_1(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

Finalement
$$Q_{1 \rightarrow 2} = P_1(V_2 - V_I).$$

En regroupant les travaux et transferts thermiques subis lors des deux transformation, on trouve

$$W_{tot} = W_{I \rightarrow 1} + W_{1 \rightarrow 2} = -P_1(V_1 - V_I) - P_1(V_2 - V_1) \quad \text{soit} \quad W_{tot} = -P_1(V_2 - V_I)$$

et

$$Q_{tot} = Q_{I \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow 2} = 0 + P_1(V_2 - V_0) \quad \text{soit} \quad Q_{tot} = P_1(V_2 - V_I)$$

On remarque que $W_{tot} = -Q_{tot}$, ce qui s'explique par le fait que la température est la même dans l'état initial I et dans l'état final 2 . Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, il est logique de trouver $\Delta U_{I \rightarrow 2} = 0$.

8. La transformation est quasi-statique. On peut supposer qu'elle laisse largement le temps aux échanges thermiques d'avoir lieu, si bien que l'équilibre thermique est atteint à tout instant. Par conséquent, on peut considérer que la transformation est également isotherme : tout au long de la transformation, $T = T_0$.

9. Dans l'état final, le même équilibre mécanique que précédemment est atteint, on en déduit

$$P_F = P_2 = P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}.$$

Comme on a par ailleurs $T_F = T = 0 = T_2$, on en déduit par application de la loi des gaz parfaits $V_F = V_2$. L'état final F de la transformation quasi-statique est donc le même que l'état final 2 de la transformation brusque. Cela n'a rien d'étonnant : l'équilibre mécanique et thermique est établi dans les deux états 2 et F, et les contraintes imposées au système de l'extérieur (masse M sur le piston, pression extérieure P_0 et température T_0) sont les mêmes. Lorsque l'équilibre est atteint, les mêmes contraintes extérieures conduisent au même état final, quel que soit les détails de la transformation amenant le système dans cet état.

10. Comme la transformation est quasi-statique, à tout instant la pression P du gaz est égale à la pression extérieure P_{ext} . Le travail des forces de pression vaut alors

$$W_{qs} \underset{\text{déf}}{=} - \int P_{ext} dV = \underset{\text{quasi-stat}}{=} - \int P_{ext} dV = \underset{\text{isoT gp}}{=} -nRT_0 \int \frac{dV}{V}$$

ce qui donne
$$W_{qs} = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right).$$

Par ailleurs, on a toujours $\Delta U = 0$ puisqu'on a affaire à un gaz parfait et que les températures initiales et finales sont identiques. On en déduit directement $Q_{qs} = \Delta U - W_{qs}$ et donc
$$Q_{qs} = nRT_0 \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right).$$

On voit ainsi que les deux transformations ont les mêmes états initial et final, donc la même variation d'énergie interne, alors que les échanges d'énergie ne sont pas les mêmes.

III - Mélange idéal de gaz parfaits

1. Soit le système {GP1+GP2}. L'enceinte qui le contient est calorifugée donc $Q = 0$. Le volume du système est constant donc $W = 0$. On a donc $\Delta U = 0$.
2. Pour un gaz parfait, dans les conditions usuelles, on peut considérer que la capacité thermique à volume constante est indépendante de la température. Pour le gaz 1 et le gaz 2, on a donc respectivement : $\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_f} C_{V1} dT = C_{V1}(T_f - T_1)$ et $\Delta U_2 = \int_{T_2}^{T_f} C_{V2} dT = C_{V2}(T_f - T_2)$. L'énergie interne étant une grandeur extensive, on a $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$, et donc $\Delta U = C_{V1}(T_f - T_1) + C_{V2}(T_f - T_2) = 0$. On en déduit :

$$T_f = \frac{C_{V1}T_1 + C_{V2}T_2}{C_{V1} + C_{V2}}$$

Remarque : en français, cela s'énonce : « À volume constant et dans une enceinte rigide, la température finale d'un mélange est la moyenne des températures initiales pondérées par les capacités thermiques à volume constant. »

On peut alors ré-exprimer les variations d'énergie interne des gaz :

$$\Delta U_1 = C_{V1}(T_f - T_1) = \frac{C_{V1}C_{V2}}{C_{V1} + C_{V2}}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_2 = C_{V2}(T_f - T_2) = \frac{C_{V1}C_{V2}}{C_{V1} + C_{V2}}(T_1 - T_2)$$

Par exemple, si $T_2 > T_1$, $\Delta U_1 > 0$, le gaz parfait 1, qui est plus froid, reçoit de l'énergie interne de la part du gaz parfait 2, qui est plus chaud et qui en cède ($\Delta U_2 < 0$).

3. Pour le système {GP1+GP2}, on a $n = n_1 + n_2 = \frac{P_1V_1}{RT_1} + \frac{P_2V_2}{RT_2}$. Une fois le mélange réalisé, le mélange occupe la totalité du volume, d'où $V_f = V_1 + V_2$ et :

$$P_f = \frac{nRT_f}{V_f} = \left(\frac{P_1V_1}{RT_1} + \frac{P_2V_2}{RT_2} \right) R \frac{C_{V1}T_1 + C_{V2}T_2}{C_{V1} + C_{V2}} \frac{1}{V_1 + V_2}$$

Finalement :

$$P_f = \frac{nRT_f}{V_f} = \left(\frac{P_1V_1}{T_1} + \frac{P_2V_2}{T_2} \right) \frac{C_{V1}T_1 + C_{V2}T_2}{C_{V1} + C_{V2}} \frac{1}{V_1 + V_2}$$

4. L'hélium est monoatomique donc $C_{V1} = \frac{3}{2}nR$. Le diazote est diatomique donc $C_{V2} = \frac{5}{2}nR$. On trouve :

$$T_f = 367,8 \text{ K} \quad \text{et} \quad P_f = 3,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3,1 \text{ bar}.$$

5. On trouve très facilement $T_f = T_1 = T_2$ et $P_f = \frac{P_1 + P_2}{2}$.

IV - Calorimétrie

$$1. \quad c_2 = \frac{m_1c_1(T_1 - T_f) + C_0(T_1 - T_f)}{m_2(T_f - T_2)} = 391 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}$$

2. En notant la nouvelle température initiale du solide T'_2 , on a :

$$T_f = \frac{(m_1c_1 + C_0)T_1 + m_2c_2T'_2}{m_1c_1 + C_0 + m_2c_2} = 303 \text{ K}$$

V - Chemins de transformation

$$1. \quad W_{AB,1} = -nRT \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right) = 2RT \ln(3); \quad Q_{AB,1} = +nRT \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right) = -2RT \ln(3)$$

$$2. \quad W_{AB,2} = \frac{nRT}{2} \left(\frac{P_B}{P_A} - \frac{P_A}{P_B} \right) = \frac{8}{3}RT; \quad Q_{AB,2} = -\frac{nRT}{2} \left(\frac{P_B}{P_A} - \frac{P_A}{P_B} \right) = -\frac{8}{3}RT$$

$$3. \quad W_{AB,3} = -nRT \left(1 - \frac{P_B}{P_A} \right) = 4RT; \quad Q_{AB,3} = +nRT \left(1 - \frac{P_B}{P_A} \right) = -4RT$$

On constate que les travaux mécaniques et les transferts thermiques dépendent du chemin suivi. Ce ne sont pas les variations d'une fonction d'état, ce sont des transferts.

Aides à la résolution :

La température T et l'énergie interne U sont des fonctions d'état. Leurs variations ne dépendent pas du chemin suivi. Or, sur le chemin 1, on a $\Delta T = T_B - T_A = 0$ (transformation isotherme) et donc $\Delta U = U_B - U_A = 0$. Cela reste vrai sur tous les chemins menant du même point A au même point B . Comme $\Delta U = W_i + Q_i$, on peut également écrire $Q_i = -W_i$: pour chacune des transformations, il suffit de déterminer le travail pour en déduire directement les transferts thermiques. On trouve également, en appliquant la loi des gaz parfaits, $P_B V_B = P_A V_A$ et donc $V_B = \frac{V_A}{3}$.

Par ailleurs les transformations sont réversibles, donc quasi-statiques, on a également en permanence $P = P_{ext}$.

1. Il faut utiliser la loi des gaz parfaits et le fait que la transformation est isotherme pour ne conserver qu'une seule variable indépendante dans l'expression du travail (V ou P) puis intégrer cette expression entre l'état A et l'état B .
2. Il faut exprimer explicitement la fonction $P = f(V)$ pour pouvoir l'intégrer.
3. Il faut décomposer le chemin AB en deux parties AC et CB , sur lesquelles le calcul est simple.

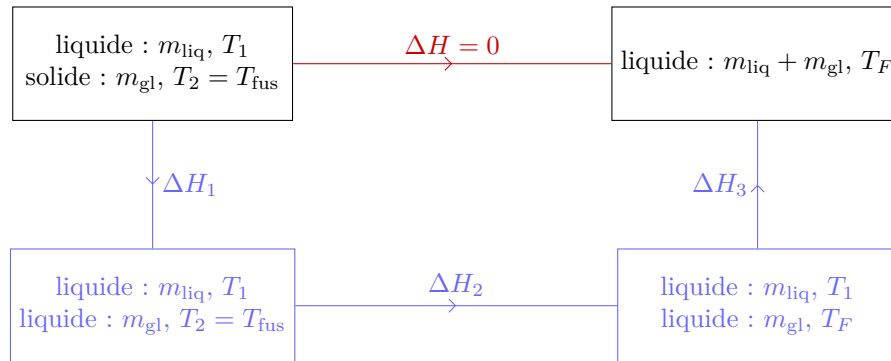
Interprétations géométriques :

1. Les évolutions étant réversibles, les aires sous les courbes dans un diagramme (P, V) sont les opposés des travaux.
2. Les aires sont ici négatives, donc les travaux sont tous positifs et les transferts de chaleur tous négatifs. Le gaz fournit un transfert thermique vers l'extérieur lui permettant de conserver une énergie interne constante (et donc une température constante) bien qu'il reçoive de l'énergie mécanique de l'extérieur.
3. Compte tenu de ces aires, on doit vérifier par le calcul l'évaluation évidente d'après les courbes : $W_{AB,1} < W_{AB,2} < W_{AB,3}$.

VI - De la glace qui fond

1. Le calorimètre est parfaitement calorifugé, donc $Q = 0$. Il n'y a de plus pas d'autres forces que celles de pressions donc $W' = 0$ et donc $\Delta H = 0$.

Pour passer de l'état initial à l'état final, nous allons considérer les transformations auxiliaires schématisées ci-dessous :



Calculons les variations d'enthalpie étape par étape :

- Étape 1 : la totalité de la glace fond tout en restant à la température de fusion $T_2 = 0^\circ\text{C}$, le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_1 = m_{gl}\Delta_{fus}h$$

- Étape 2 : la masse d'eau juste fondue, liquide, passe de T_2 à T_F , le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_2 = m_{gl}c(T_F - T_2)$$

- Étape 3 : l'eau initialement liquide passe de T_1 à T_F , le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_3 = m_{liq}c(T_F - T_1)$$

Ainsi, le bilan enthalpique global s'écrit $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$ et donc

$$m_{gl}\Delta_{fus}h + m_{gl}c(T_F - T_2) + m_{liq}c(T_F - T_1) = 0$$

. On en déduit

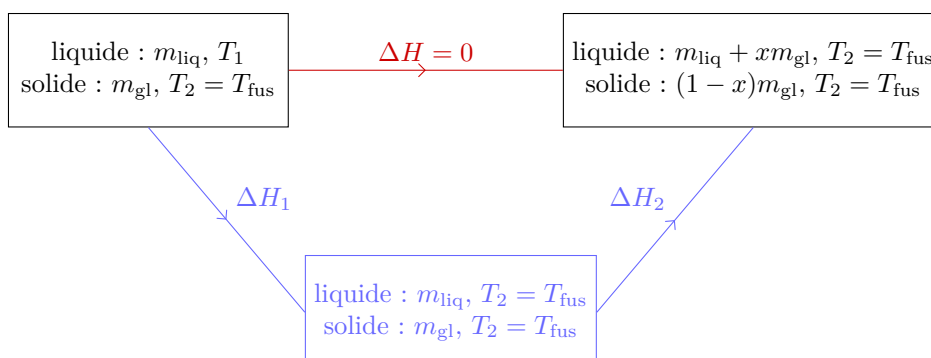
$$T_F = \frac{m_{gl}cT_2 + m_{liq}cT_1 - m_{gl}\Delta_{fus}h}{(m_{gl} + m_{liq})c} = 260\text{K} = -13^\circ\text{C}$$

Il y a donc une contradiction : l'eau est supposée liquide, et pourtant la température trouvée est inférieure à la température de fusion (0°C). L'hypothèse d'eau complètement liquide est donc fausse.

2. Si l'eau est présente à la fois sous forme liquide et solide, alors comme la transformation est monobare à pression atmosphérique, on connaît la température finale qui est l'unique température à laquelle une coexistence stable est possible,

$$T_F = T_{fus} = 0^\circ\text{C}$$

La transformation auxiliaire sur laquelle on raisonne pour exprimer les variations d'enthalpie se compose de deux étapes, indiquées ci-dessous :



- Étape 1 : la totalité de l'eau liquide refroidit jusqu'à la température $T_{fus} = T_2$, le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_1 = m_{liq}c(T_2 - T_1)$$

- Étape 2 : une fraction x d'eau solide (masse $x m_{gl}$) passe à l'état liquide, le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_2 = x m_{gl} \Delta_{fus} h$$

Le bilan enthalpique global s'écrit donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ soit

$$x = \frac{m_{liq}c(T_1 - T_2)}{m_{gl}\Delta_{fus}h} = 0,51$$

Cette valeur est physiquement acceptable (car x est bien compris entre 0 et 1) : on en déduit que l'hypothèse est validée. Ainsi, dans l'état final, le calorimètre contient 1,25 kg d'eau liquide et 0,25 kg de glace, le tout à 0°C.

VII - Détente isenthalpique dans une machine frigorifique

1. Le détenteur est supposé calorifugé, on en déduit que pour le fluide, au cours de son passage à travers celui-ci, $Q = 0$. Il n'y a par ailleurs pas d'autres forces que celles de pressions, soit $W' = 0$. En appliquant le premier principe

$$\Delta H = Q + W' = 0$$

La transformation au travers du détenteur est bien isenthalpique.

2. La détente est isenthalpique, donc $\Delta H = H_B - H_A = 0$. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, nous pouvons raisonner à partir de la transformation suggérée par l'énoncé :

- Étape $A \rightarrow A'$: la masse m de CFC liquide est refroidi à volume constant, donc

$$\Delta_{A \rightarrow A'} H = mc(T_2 - T_1)$$

- Étape $A' \rightarrow B$: une masse x_m de CFC liquide s'est vaporisée de façon isobare et isotherme, donc

$$\Delta_{A' \rightarrow B} H = x m \Delta_{vap} h$$

Au final, comme $\Delta H = \Delta_{A \rightarrow A'} H + \Delta_{A' \rightarrow B} H = 0$, on en déduit

$$x = \frac{c(T_1 - T_2)}{\Delta_{vap} h} = 0,165$$