

Colle physique 26 – Version 2

Question 1 :

Définition de l'enthalpie d'un système. Définition du coefficient C_p (avec les variantes). Définition du coefficient γ .
 Cas particulier du gaz parfait et des phases condensées : expressions de dH .
 Établir la relation de Mayer pour un gaz parfait, en déduire les expressions de c_{pm} et c_{vm} en fonction de γ .

Pour un système thermodynamique décrit par l'équation d'état $f(P, V, T)=0$, on définit la fonction d'état notée H et appelée Enthalpie telle que : $H=U+PV$ (en Joules)

H est une fonction d'état : ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final. C'est une fonction extensive.

H dépend en général des deux variables T et P donc $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

On pose $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ capacité calorifique à P constante. En $J \cdot K^{-1}$.

On en déduit : $c_{pm} = \frac{1}{n} C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ capacité calorifique molaire à P constante. En $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$c_p = \frac{1}{m} C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ capacité calorifique massique à P constante. En $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$.

On caractérise un système par son coefficient adiabatique noté $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Cas particulier du gaz parfait :

$$dU = C_v \cdot dT$$

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$\text{Donc } dH = dU + d(nRT) = dU + nRdT = (C_v + nR)dT$$

$$\text{Or } H \text{ ne dépend que de } T, \text{ donc } dH = C_p \cdot dT \text{ et } dH = (C_v + nR)dT$$

$$\text{Par identification, } C_p - C_v = nR \quad \text{Relation de Mayer}$$

$$\text{Or } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ donc } C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \Leftrightarrow c_{vm} = \frac{R}{\gamma-1} \text{ et } c_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}.$$

Question 4 :

Moteur thermique ditherme réversible : déterminer les signes de W , Q_c et Q_f d'après les deux principes et calculer son rendement en fonction des températures.

Le système étudié est le fluide qui circule dans la machine thermique.

Premier principe sur un cycle élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q_c + \delta Q_f = 0$

Sur l'ensemble de tous les cycles : $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$

Second principe sur un cycle élémentaire : $\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0$ Sur l'ensemble de tous les cycles : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$

On veut un fonctionnement moteur donc $W < 0$.

Analyse dans le cas de transformations réversibles :

$$\begin{cases} -W = Q_c + Q_f > 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \end{cases} \Rightarrow Q_f \left[\underbrace{-\frac{T_c}{T_f} + 1}_{<0} \right] > 0 \Rightarrow Q_f < 0$$

En réalité, le moteur thermique fournit de la chaleur à la source froide.

Q_c est de signe contraire à Q_f donc $Q_c > 0$: la source chaude fournit de la chaleur à la machine thermique.

On caractérise le fonctionnement du moteur thermique par son rendement $r = \frac{-W}{Q_c}$

Alors $r = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$, et d'après le second principe, $\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$

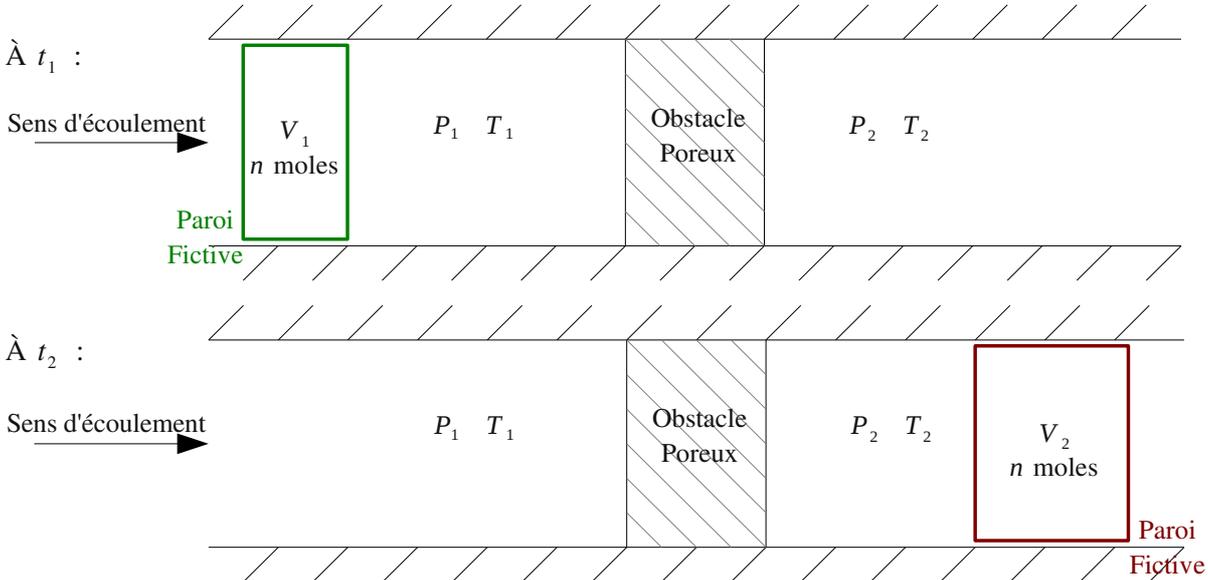
Ainsi $r = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} < 1$

Question 2 :

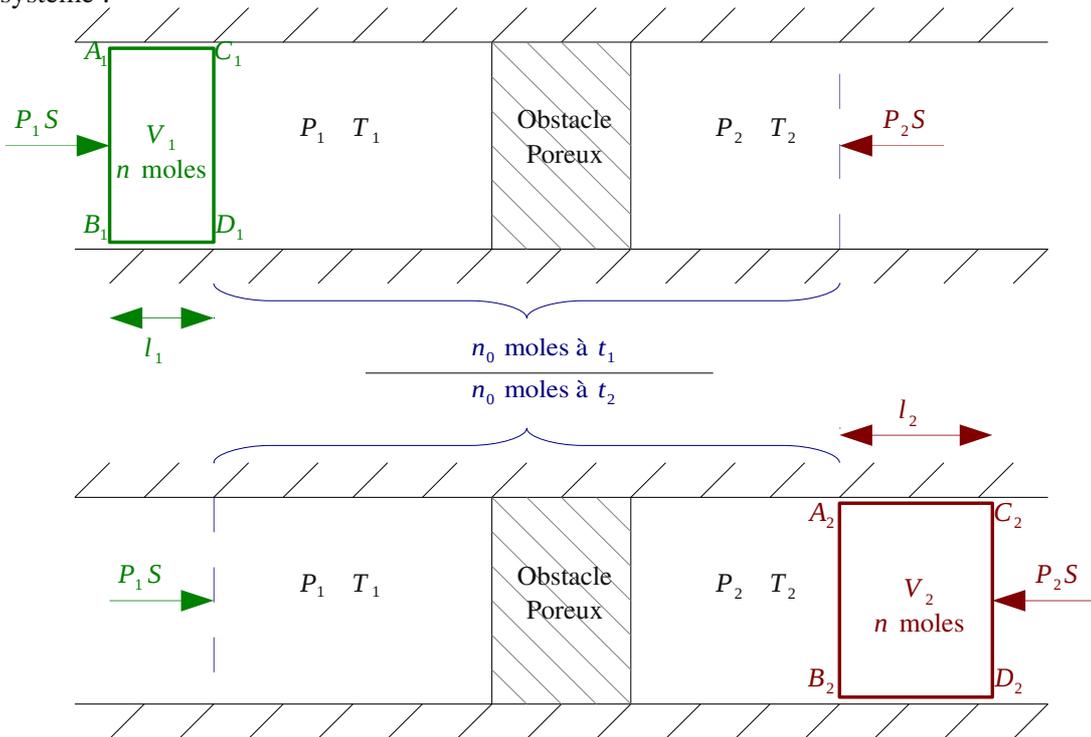
On considère un fluide qui subit une détente adiabatique lente en régime permanent d'écoulement à travers un obstacle contenu dans une conduite horizontale.

On veut montrer que la détente Joule-Thomson est une détente à enthalpie constante.

Système fermé, n moles de fluide avant l'obstacle, à l'instant t_1



1^{er} principe (on néglige $\Delta E_{p_{\text{pesanteur}}}$ et ΔE_c) : $\Delta U = W + Q$ n'aboutit pas à cause de la présence de l'obstacle.
On change de système :



1^{er} principe : $\Delta U' = W' + Q'$

$$W' = P_1 \cdot S \cdot l_1 - P_2 \cdot S \cdot l_2 = P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2$$

$Q' = 0$ parois calorifugées et pas d'échange thermique avec le fluide extérieur pour les parois fictives $A_1 B_1$ et $C_2 D_2$.

$$\text{d'où } \Delta U' = P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2$$

$$\text{Or, } \Delta U' = U'_{n+n_0 \text{ moles à } t_2} - U'_{n+n_0 \text{ moles à } t_1} = U'_{n \text{ moles à } t_2} + U'_{n_0 \text{ moles à } t_2} - U'_{n \text{ moles à } t_1} - U'_{n_0 \text{ moles à } t_1}$$

$$= \underbrace{U'_{n \text{ moles à } t_2} - U'_{n \text{ moles à } t_1}}_{=\Delta U(n \text{ moles})} + \underbrace{U'_{n_0 \text{ moles à } t_2} - U'_{n_0 \text{ moles à } t_1}}_{=0 \text{ car écoulement permanent}}$$

$$\text{Donc } \Delta U = U_{2(t_2)} - U_{1(t_1)} = P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2 \Rightarrow \underbrace{U_2 + P_2 \cdot V_2}_{=H_2} - \underbrace{(U_1 + P_1 \cdot V_1)}_{=H_1} = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$$

Si le fluide est un gaz parfait, alors $\Delta T = 0$.

Question 3 :

Énoncer le second principe de la thermodynamique et calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation quelconque.

On postule l'existence d'une fonction d'état notée S appelée entropie telle que :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où : S_c est l'entropie créée dans le système : $S_c \geq 0$

$S_c > 0$ pour les transformations irréversibles et $S_c = 0$ pour les transformations réversibles.

S_e est l'entropie échangée par le système avec le milieu extérieur.

$$S_e = \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} \frac{\delta Q}{T_e} \text{ avec } T_e \text{ la température extérieure et } \delta Q \text{ la chaleur reçue.}$$

S_e et S_c ne sont pas des fonctions d'état.

S s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Sous forme élémentaire : $dS = \delta S_e + \delta S_c$.

On considère n moles de gaz parfait subissant une transformation quelconque de (P_1, V_1, T_1) à (P_2, V_2, T_2) .

Comme S est une fonction d'état, on peut choisir pour calculer ΔS une transformation fictive réversible allant de l'état initial réel à l'état final réel. Alors $\Delta S_{\text{chemin fictif}} = \Delta S_{\text{chemin réel}}$.

$$\Delta S_{\text{fictif}} = S_{e \text{ fictif}} + S_{c \text{ fictif}} \text{ avec } S_{c \text{ fictif}} = 0 \text{ et } S_{e \text{ fictif}} = \int \frac{\delta Q}{T_e} \text{ avec } T_e = T \text{ (réversible)}$$

$$\text{On tire } \delta Q \text{ du premier principe : } \delta Q = dU - \delta W = dU + P dV = \frac{nR}{\gamma - 1} dT + P dV$$

$$\text{D'où } S_{e \text{ fictif}} = \int \left(\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \right) = \int \left(\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\text{Finalement, } \Delta S = S_{e \text{ fictif}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Question 5 :

Pompe à chaleur ditherme réversible : déterminer les signes de W , Q_c et Q_f d'après les deux principes et calculer son rendement en fonction des températures.

Le système étudié est le fluide qui circule dans la machine thermique.

Premier principe sur un cycle élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q_c + \delta Q_f = 0$

Sur l'ensemble de tous les cycles : $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$

Second principe sur un cycle élémentaire : $\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0$ Sur l'ensemble de tous les cycles : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$

On veut un fonctionnement récepteur donc $W > 0$.

Analyse dans le cas de transformations réversibles :

$$\begin{cases} W = -(Q_c + Q_f) > 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \end{cases} \Rightarrow Q_f \left[\frac{T_c}{T_f} - 1 \right] > 0 \Rightarrow Q_f > 0$$

En réalité, la source froide fournit de la chaleur à la machine thermique.

Q_c est de signe contraire à Q_f donc $Q_c < 0$: la machine thermique fournit de la chaleur à la source chaude.

Pour une pompe à chaleur :

On caractérise le fonctionnement de la pompe à chaleur par son coefficient de performance $COP = \frac{-Q_c}{W}$

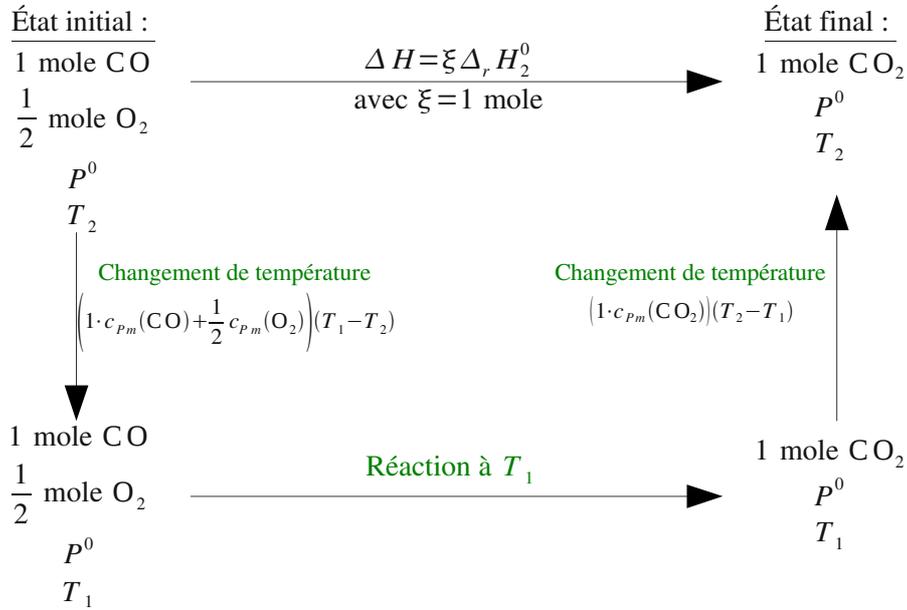
$$\text{Alors } COP = \frac{-Q_c}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Question 6 :

Thermochimie : établir à partir de l'exemple du cours ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$) la loi de Kirchhoff qui donne le delta de réaction à T_1 connaissant le delta de réaction à T_2 et tous les c_{pm} .

Pour « assimiler » numériquement $\Delta_r H_2^0$ à un ΔH , on se fixe des conditions expérimentales en proportions stœchiométriques et on suppose que la réaction est totale. $P = P^0$ et $T = T_2$ à l'état initial et à l'état final.

Comme H est une fonction d'état, on construit un chemin de calcul qui permet d'évaluer ΔH en fonction des données.



$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 + \left[c_{pm}(\text{CO}) + \frac{1}{2} c_{pm}(\text{CO}_2) \right] (T_1 - T_2) + c_{pm}(\text{CO}_2) (T_2 - T_1)$$

$$= \Delta_r H_1^0 + (T_2 - T_1) \left[c_{pm}(\text{CO}_2) - c_{pm}(\text{CO}) - \frac{1}{2} c_{pm}(\text{O}_2) \right]$$

$$= \Delta_r H_1^0 + (T_2 - T_1) \left[\sum v_i(c_{pm})_i \right]$$

Généralisation : $\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \left(\sum v_i(c_{pm})_i \right) (T_2 - T_1)$

Ou dans un cas plus général : $\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r c_{pm}$.

Question 7 :

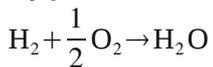
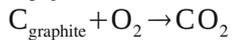
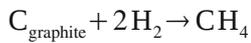
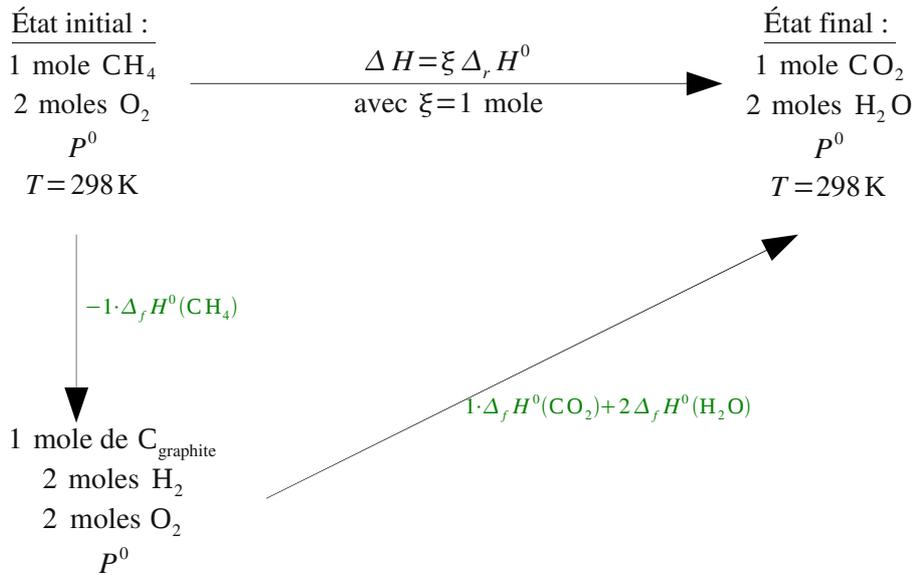
Thermochimie : définir l'enthalpie de formation d'un corps pur, établir à partir de l'exemple précédent la loi de Hess.

On appelle enthalpie de formation d'un corps pur notée $\Delta_f H^0$ l'enthalpie de la réaction de formation de ce corps pur à partir des corps simples correspondants. Un corps simple est constitué d'un seul type d'atome et a la forme la plus stable et la plus courante sous $P=P^0$.



On cherche le $\Delta_r H^0$ de cette réaction à 298 K.

Données : $\Delta_f H^0(\text{CH}_4)$ $\Delta_f H^0(\text{CO}_2)$ $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})$.



D'où $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4)$

Généralisation : Loi de Hess : $\Delta_r H^0 = \sum v_i \cdot \Delta_f H_i^0$