

TD - Th7 Second principe de la thermodynamique

Données utiles :

- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- variation d'entropie d'un gaz parfait : $\Delta S = nC_{V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
- variation d'entropie d'une phase condensée idéale : $\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$

1 Transformations d'un gaz parfait

1. Une mole d'hélium est enfermée dans un cylindre dont les parois sont perméables aux transferts thermiques, lui-même plongé dans un thermostat de température $T_{\text{ext}} = 273 \text{ K}$. Initialement le gaz est à la température $T_i = 300 \text{ K}$. On le laisse refroidir à volume constant. Quel est l'état d'équilibre ? Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz, puis le transfert thermique reçu par le gaz. Les résultats obtenus sont-ils en accord avec le second principe ?
2. Partant de l'équilibre précédent, on réduit de moitié le volume du gaz de manière isotherme et réversible. Mêmes questions.

Réponses : 1) $\Delta S = -1,18 \text{ J.K}^{-1}$; $Q = -3,36 \cdot 10^2 \text{ J}$.
 2) $\Delta S = -5,76 \text{ J.K}^{-1}$; $Q = -1,57 \cdot 10^3 \text{ J}$.

2 Compression isotherme de l'air

Comme première étape de la liquéfaction de l'air, on réalise une compression isotherme réversible de $1,0 \text{ kg}$ d'air de l'état E_1 ($p_1 = 1,0 \text{ bar}$; $T_1 = 290 \text{ K}$; $u_1 = 368 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $s_1 = 4,40 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) jusqu'à l'état E_2 ($p_2 = 200 \text{ bar}$; $T_2 = 290 \text{ K}$; $u_2 = 338 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $s_2 = 2,68 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) dans un compresseur fermé.

u_1 et u_2 représentent respectivement les énergies internes massiques dans l'état initial 1 et dans l'état final 2, alors que s_1 et s_2 représentent respectivement les entropies massiques dans l'état initial 1 et dans l'état final 2.

1. En utilisant les deux principes de la thermodynamique, calculer le transfert thermique Q et le travail W reçu par l'air dans le compresseur.
2. Comparer Q et W avec les valeurs Q' et W' qu'on aurait obtenues en adoptant pour l'air le modèle du gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

Réponses : 1) $Q = -499 \text{ kJ}$, $W = 469 \text{ kJ}$;
 2) $Q' = -440 \text{ kJ}$, $W' = 440 \text{ kJ}$.

3 Variation des fonctions d'état H et S

Une masse $m = 20,0 \text{ g}$ d'éther liquide est entièrement vaporisée à la température constante $T = 34,6^\circ\text{C}$ sous la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}} = 1,01 \text{ bar}$. Calculer la variation d'enthalpie et la variation d'entropie au cours de cette transformation.

On donne : $\ell_{\text{vap}} = 377 \text{ kJ.kg}^{-1}$ l'enthalpie massique de vaporisation de l'éther à $34,6^\circ\text{C}$.

Réponses : $\Delta H = 7,54 \text{ kJ}$; $\Delta S = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ kJ.K}^{-1} = 24,5 \text{ J.K}^{-1}$.

4 Glace dans un verre d'eau

Un verre contient initialement une masse $m_e = 250$ g d'eau à la température de $T_e = 25^\circ\text{C}$. Deux glaçons de masse $m_g = 10$ g chacun et de température $T_g = -19^\circ\text{C}$ sont ensuite placés dans le verre. On supposera les échanges thermiques avec l'atmosphère négligeables.

1. Déterminer la température finale T_f et l'état final du système. On notera T_{fus} la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique $T_{fus} = 0^\circ\text{C}$.
2. Calculer la variation d'entropie du système {contenu du verre}. Le résultat obtenu est-il en accord avec le second principe ?

Données : enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta h_{fus}(0^\circ\text{C}) = 333 \text{ J.g}^{-1}$
 capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$
 capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Réponses : $T_f = 16,5^\circ\text{C}$; $\Delta S = 2,09 \text{ J.K}^{-1}$.

5 Diagramme (P, h) : cas de l'air

Le but de cet exercice est de vérifier si les propriétés de l'air sont-elles celles d'un gaz parfait dans les conditions ambiantes ?

On donne le diagramme (P, h) de l'air entre 0,1 et 100 bar. La masse molaire de l'air est environ $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$. On convient de définir les conditions ambiantes par les valeurs $T_a = 20^\circ\text{C}$, $P_a = 1,0$ bar (repérées par le point A sur le diagramme).

1. L'air vérifie-t-il l'équation d'état d'un gaz parfait dans les conditions ambiantes ?
2. Sur le diagramme (P, h) , les isenthalpes sont-elles conformes aux propriétés d'un gaz parfait ? Qu'en est-il au voisinage du point A ?
3. À **pression constante**, on peut écrire pour un gaz quelconque :

$$dh = c_p dT$$

avec c_p la capacité thermique massique à pression constante du gaz.

Évaluer c_p au voisinage du point A à l'aide d'une mesure graphique. En déduire le coefficient γ en adoptant le modèle du gaz parfait.

4. En considérant l'isentropique $s = 4,00 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, valider ou invalider la loi de Laplace sur l'intervalle des valeurs accessibles sur le diagramme. On a relevé plus précisément les valeurs suivantes à l'aide du logiciel Coolpack :

T ($^\circ\text{C}$)	-100	-40	0	100	140	200
P (bar)	0,121	0,347	0,603	1,82	2,61	4,23
v ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)	4,06	1,90	1,30	0,589	0,455	0,322

5. Conclure sur l'intérêt du modèle du gaz parfait pour l'air dans les conditions ambiantes.

