Thermodynamique

(Transformations thermodynamiques avec changement d'état)

Pour réviser le cours

EXERCICE 1 Capacité thermique d'un métal (⋆⋆)

L'étude de la capacité thermique d'un métal se réalise à l'aide d'un calorimètre constitué d'un récipient (généralement en verre) contenu dans une boîte en métal permettant de réduire au maximum les déperditions thermiques. Un agitateur et un thermomètre peuvent également s'ajouter au dispositif expérimental.

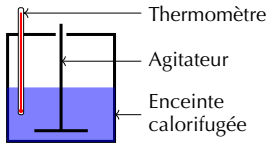


Figure 1 – Calorimètre

PARTIE A : Valeur en eau :

On pèse $m_f \simeq 200,0$ g d'eau que l'on verse à température ambiante $T_f \simeq 23,0$ °C dans le calorimètre. On rajoute à cela $m_c \simeq 200,0$ g d'eau chaude à la température 82 °C. Le thermomètre utilisé est un thermomètre à alcool qui possède une certaine inertie thermique. La courbe de température de l'expérience est présentée en *Figure 2*.

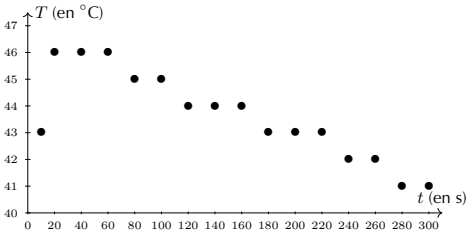


Figure 2 – Courbe de température

1. Déterminer la température initiale T_0 à l'aide de la courbe, après le mélange des deux volumes d'eau.
2. En prenant en compte la capacité thermique C_{calo} du calorimètre (liée à la paroi en verre du récipient, à l'agitateur et au thermomètre), réaliser un bilan d'énergie sur le système {calorimètre + eau froide + eau chaude} en fonction de m_c, m_f, $c_{eau} \simeq 4185$ J · kg^{-1} · K^{-1} et des variations de température des trois sous-systèmes.
3. En déduire la valeur de la capacité thermique C_{calo} du calorimètre.
4. En déduire la *valeur en eau* $\mu = \frac{C_{calo}}{c_{eau}}$ du calorimètre.

PARTIE B : Capacité thermique :

On réalise trois expériences en parallèle avec le même protocole expérimental.

Trois blocs de métal de masse $m_{métal} \simeq 500,0$ g sont mis dans une étuve, à température constante $T_c \simeq 90,0$ °C. Une fois stabilisés en température, ces trois blocs sont prélevés indépendamment et plongés dans 200,0 g d'eau à température ambiante $T_f \simeq 23,0$ °C. On relève la courbe de température avec la méthode précédente pour déterminer la température T_∞ à l'équilibre thermodynamique.

5. Appliquer le premier principe de la thermodynamique au système {calorimètre + eau froide + métal chaud}. Exprimer la capacité thermique massique $c_{métal}$ du bloc de métal en fonction de $m_{métal}$, m_f, T_f, T_c, C_{calo} et c_{eau}.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Métal	Température T_∞	Masse volumique $\mu_{métal}$	Masse molaire $M_{métal}$
Aluminium	41,0 °C	2,70 kg · L^{-1}	27,0 g · mol^{-1}
Cuivre	32,0 °C	8,96 kg · L^{-1}	63,5 g · mol^{-1}
Fer	33,2 °C	7,87 kg · L^{-1}	55,8 g · mol^{-1}

6. Déterminer les expressions et les valeurs numériques des capacités thermiques massiques c_{Al}, c_{Cu} et c_{Fe} des trois métaux en détaillant leur expression en fonction des données de l'énoncé.
7. Calculer les capacités thermiques molaires des trois métaux. Commenter les résultats obtenus.

Ce résultat constitue la loi de Dulong et Petit.

EXERCICE 2 Eau surfondue (⋆⋆)

Considérons une bouteille contenant $m \simeq 500$ g d'eau surfondue à −15 °C, qui subit un léger coup entraînant la solidification partielle de l'eau.
Données : enthalpie de fusion de l'eau $\Delta_{fus}h \simeq 3,3 \times 10^2$ kJ · kg^{-1} et capacité thermique massique de l'eau liquide $c \simeq 4,18$ kJ · kg^{-1} · K^{-1}.

1. Identifier l'état initial et l'état final de la transformation.
2. Justifier que l'enthalpie du système reste constante au cours de la transformation. En déduire la fraction x d'eau solidifée dans l'état final.
3. Calculer la variation d'entropie de l'eau au cours de la transformation.

L'essentiel

EXERCICE 3 Balle de plomb (⋆⋆)

On considère un projectile de plomb de masse m entrant en collision avec un obstacle à la vitesse v. Ni l'obstacle, ni le projectile ne se déforment et on négligera les changements de température de l'obstacle. La collision est suffisamment rapide pour qu'on puisse négliger tout échange thermique avec l'extérieur.

1. Exprimer la température atteinte par le projectile après le choc en fonction de sa vitesse initiale en supposant que le plomb ne change pas d'état.
2. Déterminer la vitesse v_1 minimale pour que le plomb commence à changer d'état.
3. Déterminer la vitesse v nécessaire pour faire changer une fraction massique x du plomb solide en plomb liquide.
4. Déterminer la vitesse v_2 nécessaire pour changer l'intégralité du plomb solide en plomb liquide.
5. Exprimer la température atteinte par le projectile après le choc pour une vitesse initiale supérieure à v_2.
6. Représenter sur un graphique la température finale en fonction de la vitesse.

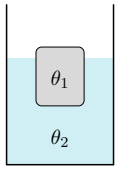
Données :

- Température initiale du projectile 15 °C.
- Température de fusion du plomb sous p_{atm} : 327 °C.
- Capacité thermique massique du plomb solide : 129 J · kg^{-1} · K^{-1}.
- Capacité thermique massique du plomb liquide : 142 J · kg^{-1} · K^{-1}.
- Chaleur latente de fusion $26,3 \times 10^3$ J · kg^{-1}.

➲ Source : D. Suchet

EXERCICE 4 Glaçon dans un verre (⋆)

On considère un verre d'eau calorifugé à la pression atmosphérique 1,0 atm, on introduit un glaçon de masse $m_g \simeq 20$ g, initialement à la température $\theta_1 \simeq -19$ °C et 250 mL d'eau à la température initiale de $\theta_2 \simeq 25$ °C. Les échanges thermiques avec l'extérieur sont négligés.



1. Quel est l'état final ?
2. Calculer la création d'entropie lors de la transformation.
3. Reprendre les deux questions précédentes en introduisant 150 g de glace à −19 °C dans 250 mL d'eau à 25 °C.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e \simeq 4,18$ J · g^{-1} · K^{-1}
- Masse volumique de l'eau liquide : $\mu \simeq 10^3$ kg · m^{-3}
- Enthalpie massique de fusion de l'eau à 0 °C : $\Delta_{fus}h \simeq 333$ J · g^{-1}
- Capacité thermique massique de la glace : $c_g \simeq 2,06$ J · g^{-1} · K^{-1}

EXERCICE 5 Cycle du Fréon (⋆⋆)

Le tableau ci-dessous donne les grandeurs thermodynamiques du fréon-12 dans les conditions de l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur :

T(°C)	p(bar)	V_m (dm^3 · mol^{-1}) Liquide	V_m (dm^3 · mol^{-1}) Vapeur	H_m (kJ · mol^{-1}) Liquide	H_m (kJ · mol^{-1}) Vapeur	S_m (kJ · K^{-1} · mol^{-1}) Liquide	S_m (kJ · K^{-1} · mol^{-1}) Vapeur
0	3,08	0,0867	6,851	50,618	69,342	0,5062	0,5747
−30	1,00	0,0813	19,50	47,364	67,596	0,4937	0,5769

1. *Calculs relatifs aux données*
   a. Calculer l'enthalpie ΔH_m et l'entropie ΔS_m de vaporisation molaires et dans les conditions d'équilibre des deux températures.
   b. Vérifier, en la justifiant, la relation liant ΔH_m et ΔS_m pour chacune des deux températures.
   c. Calculer les énergies internes molaires $U_{\ell,m}$ et $U_{v,m}$ du liquide et de la vapeur dans les deux états d'équilibre.
2. *Transformation isentropique*
   On considère une mole de fréon dans l'état initial E_1 ($p_1 \simeq 3,08$ bar, $T_1 \simeq 273$ K, $V_1 \simeq 0,500$ dm^3). On réalise une transformation adiabatique réversible de l'état E_1 à l'état E_2 défini par $p_2 \simeq 1,00$ bar.
   a. Calculer les quantités de matière de liquide et de vapeur dans l'état E_1, $n_{\ell,1}$, $n_{v,1}$.
   b. En supposant la coexistence des deux phases dans l'état E_2, déterminer les quantités de matière $n_{\ell,2}$ et $n_{v,2}$. En déduire le volume V_2.
3. *Transformation isochore*
   Le cylindre contenant du fréon est bloqué au volume V_2 à partir de l'état E_2, celui-ci est plongé dans un thermostat constitué par de l'eau à 0 °C. Le nouvel état d'équilibre du fréon est noté E_3.
   a. En supposant la coexistence des deux phases dans l'état E_3, déterminer les quantités de matière $n_{\ell,3}$ et $n_{v,3}$.
   b. Calculer le transfert thermique $Q_{2\to3}$ reçu par le fréon.
   c. Calculer la masse $m_{2\to3}$ de glace formée par le thermostat. On donne la chaleur latente de fusion de la glace ou enthalpie de fusion : $L_f \simeq 333,4$ kJ · kg^{-1}.
4. *Transformation isotherme (et isobare)*
   À partir de l'état E_3, le fréon est ramené lentement à l'état initial en restant en contact thermique avec le thermostat.
   a. Calculer le transfert thermique $Q_{3\to1}$ reçu par le fréon.

Document réservé à un usage privé. Toute reproduction à des fins commerciales est interdite. Toute reproduction du document, totale ou partielle, doit faire apparaître son origine et son auteur.

b. Calculer la masse $m_{3\to1}$ de glace qui a disparu dans le thermostat.

5. *Cycle complet*

a. Représenter le cycle du fréon dans le plan diagramme de Clapeyron. On fera apparaître les courbes de rosée et d'ébullition.

b. Calculer le travail reçu par le fréon au cours du cycle ; commenter son signe.

c. La transformation $E_3 \longrightarrow E_1$ est-elle réversible ? Même question pour la transformation isochore. Calculer la création d'entropie au cours du cycle.

Pour aller plus loin

EXERCICE 6 Phosphore surfondu (⋆⋆)

Du phosphore liquide est placé dans un récipient ouvert à l'air libre à pression constante. On abaisse progressivement sa température jusqu'en dessous de la température normale de solidification, sans provoquer l'apparition du solide, c'est ce que l'on appelle du liquide surfondu.

Données :

- 1 cal $\simeq 4,18$ kJ.
- Température de fusion du phosphore $T_n \simeq 44$ °C
- Capacité thermique massique du phosphore liquide $c_\ell \simeq 0,25$ cal $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ g^{-1}
- Capacité thermique massique du phosphore solide $c_s \simeq 0,20$ cal $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ g^{-1}
- Chaleur latente massique de fusion du phosphore à 44 °C : $L_f(T_n) \simeq 4,7$ cal $\cdot$ g^{-1}.

1. Exprimer et calculer la chaleur latente massique de fusion $L_f(T)$ du phosphore à la température T.

EXERCICE 7 Vaporisation du Fréon (⋆⋆)

Une masse $m = 500,0$ g de fréon liquide est enfermée à la température $T_0 = 0$ °C sous la pression de vapeur saturante à cette température $p_s = 3,09$ bar (état initial I), dans un cylindre fermé par un piston. Par déplacement lent du piston, on augmente réversiblement le volume à température constante (par contact avec un thermostat à la température $T_0 = 0$ °C) et l'on s'arrête dès que tout le fréon est vaporisé. Le volume est alors égal à $V = 30,3$ L. (État final F).

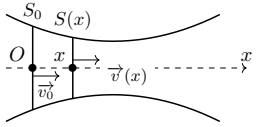
1. Tracer le chemin IF de la transformation dans un diagramme de Clapeyron, entropique et de Mollier.
2. Calculer les variations d'enthalpie ΔH_1, d'énergie interne ΔU_1 et d'entropie ΔS_1 du fréon. Calculer l'entropie échangée S_1^e et créée S_1^c. Commenter.
3. Déterminer l'état final si en fait le volume final du récipient est $V' = 20$ L et $V'' = 40$ L. On assimilera le fréon gazeux à un gaz parfait de masse molaire $M = 121$ g $\cdot$ mol^{-1}.
4. On introduit rapidement $m = 500,0$ g de fréon liquide, initialement à $T_0 = 0$ °C sous la pression $p_s = 3,09$ bar dans un récipient vide, fermé et indéformable, maintenu à la même température T_0, de volume $V = 30,3$ L. Calculer les variations d'enthalpie ΔH_2, d'énergie interne ΔU_2 et d'entropie ΔS_2 du fréon. Calculer le transfert thermique Q_2, fourni par le thermostat ainsi que le travail W_2 reçu par le fréon. Calculer l'entropie échangée S_2^e et créée S_2^c. Commenter.

Données :

- Enthalpie massique de vaporisation du fréon à 0 °C : $\ell_v = 154$ kJ $\cdot$ kg^{-1}.
- Volume massique du fréon liquide saturant à 0 °C : $v_\ell = 0,7$ L $\cdot$ kg^{-1}.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1}.

EXERCICE 8 Géométrie d'une tuyère (⋆⋆)

Soit une tuyère de section $S(x)$ avec un écoulement permanent adiabatique d'un gaz parfait de masse molaire M :



1. Montrer que la vitesse d'écoulement vérifie l'équation suivante :

$$v^2(x) - v_0^2 = \frac{2\gamma}{\gamma - 1}\frac{R}{M}(T_0 - T(x))$$

2. Établir une relation entre $\frac{\mathrm{d}\ln(T)}{\mathrm{d}x}$ et $\frac{\mathrm{d}\ln(Sv)}{\mathrm{d}x}$.
3. Déduire des questions précédentes que :

$$\left(\frac{v^2}{c^2} - 1\right)\frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{S}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x}$$

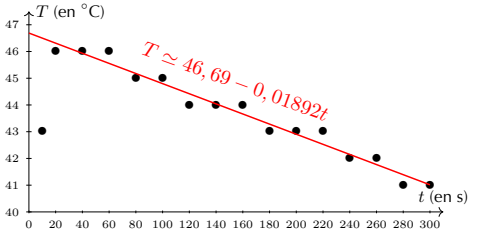
avec c la vitesse du son dont l'expression est à déterminer à partir de γ, R, M et T.

Document réservé à un usage privé. Toute reproduction à des fins commerciales est interdite. Toute reproduction du document, totale ou partielle, doit faire apparaître son origine et son auteur.

EXERCICE 1 Capacité thermique d'un métal (⋆⋆)

1. La courbe de température présente deux tendances :
   - Une première à la hausse : la montée en température est « lente » du fait de l'inertie thermique du thermomètre (le temps que l'alcool remonte dans la colonne de verre).
   - Une fois que le thermomètre est à la température du fluide, on observe une lente baisse de température liée aux déperditions thermiques du calorimètre.

   La meilleure estimation que l'on peut faire de la température initiale, après mélange des deux liquides, est celle obtenue par prolongement de la courbe $T(t)$ du fait des déperditions thermiques : à $t = 0$ s il n'y a pas eu encore de déperditions thermiques.



   La température estimée à $t = 0$ est $T_0 = T(0) \simeq 46,7$ °C.
2. Le bilan d'énergie thermique sur le système {calorimètre + eau froide + eau chaude} s'écrit :

$$\boxed{C_{\text{calo}}(T_0 - T_f) + m_f c_{\text{eau}}(T_0 - T_f) + m_c c_{\text{eau}}(T_0 - T_c) = 0}$$

3. La capacité thermique du calorimètre est donc :

$$C_{\text{calo}} = \frac{m_f c_{\text{eau}}(T_0 - T_f) + m_c c_{\text{eau}}(T_0 - T_c)}{T_f - T_0} \simeq 410 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. La valeur en eau du calorimètre est donc : $\boxed{\mu = \frac{C_{\text{calo}}}{c_{\text{eau}}} \simeq 97,9 \text{ g}}$, c'est-à-dire que la paroi interne du calorimètre ainsi que les divers accessoires à réchauffer au cours de l'expérience se comportent comme $97,9$ g d'eau à la température du calorimètre.
5. Le premier principe de la thermodynamique appliqué au système {calorimètre + eau froide + métal chaud} s'écrit de la manière suivante :

$$\boxed{C_{\text{calo}}(T_\infty - T_f) + m_f c_{\text{eau}}(T_\infty - T_f) + m_{\text{métal}} c_{\text{métal}}(T_\infty - T_c) = 0}$$

6. On obtient ainsi :

$$c_{\text{métal}} = \frac{C_{\text{calo}}(T_\infty - T_f) + m_f c_{\text{eau}}(T_\infty - T_f)}{m_{\text{métal}}(T_c - T_\infty)}$$

   Avec les valeurs de l'énoncé on obtient ainsi :

$$\boxed{c_{\text{A}\ell} \simeq 916 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{c_{\text{Cu}} \simeq 387 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{c_{\text{Fe}} \simeq 448 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

7. La capacité thermique molaire $C_{m_{\text{métal}}}$ de chaque métal se calcule de la manière suivante :

$$C_{m_{\text{métal}}} = c_{\text{métal}} \times M_{\text{métal}}$$

   On obtient :

Document réservé à un usage privé. Toute reproduction à des fins commerciales est interdite. Toute reproduction du document, totale ou partielle, doit faire apparaître son origine et son auteur.

$\boxed{C_{m_{Al}} \simeq 24,7\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ et $\boxed{C_{m_{Cu}} \simeq 24,6\ \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ et $\boxed{C_{m_{Fe}} \simeq 25,0\ \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

Les capacités thermiques molaires des métaux sont proches de $25\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: il s'agit de la loi de Dulong et Petit.

EXERCICE 2 Eau surfondue (**)

Document réservé à un usage privé. Toute reproduction à des fins commerciales est interdite. Toute reproduction du document, totale ou partielle, doit faire apparaître son origine et son auteur.