

Exo 1 Fonction d'état d'un gaz parfait

Rappeler comment dans le cas du gaz parfait il est possible d'accéder aux fonctions $S(T, V)$ et $S(T, P)$. Préciser alors les expressions de $F(T, V)$ et $G(T, P)$, toujours pour un gaz parfait.

Exo 2 Détente de Joule-Thomson d'un gaz réel.

L'enthalpie libre d'un gaz s'écrit

$$G = -ST + nRT \ln \frac{P}{P_0} + H_0 - C_p T \ln \frac{T}{T_0} + nbP$$

- 1) Déterminer les fonctions S et H , et donner l'équation d'état de ce gaz; commentaries? Que peut-on dire lorsqu'il subit une détente de Joule-Thomson?

Exo 3 Moteur diatherme à pseudo source chaude

On réalise un moteur dont le fonctionnement est cyclique. Le milieu ambiant de température (absolue) T_0 est de source froide. Une masse d'eau chaude de masse M de capacité calorifique molaire c , portée à la température initiale T_1 , puis isolée à l'air ambiant, fait office de source chaude.

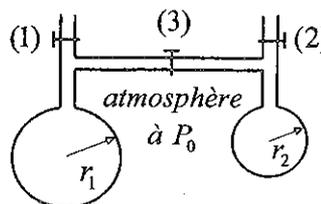
- 1. Pourquoi la masse d'eau chaude n'est-elle pas une source au sens strict? Analyser le fonctionnement et montrer que le moteur finira par s'arrêter.
- 2. On s'intéresse à un seul cycle au cours duquel le moteur échange un travail δW avec l'extérieur et les chaleurs δQ_0 avec l'air et δQ avec l'eau dont la température varie de dT . Quelles relations lient ces grandeurs?
- 3. En déduire le travail total fourni à l'extérieur entre l'instant initial et l'arrêt du moteur, appelé W .
AN avec $M = 100 \text{ kg}$, $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_0 = 293 \text{ K}$ et $T_1 = 373 \text{ K}$.
- 4. Définir et calculer le rendement.
- 5. Retrouver l'expression de W à partir de la notion de travail maximum réalisable et de potentiel thermodynamique F^* .

Exo 4 Loi de Laplace

Si A est la surface qui sépare un liquide d'un gaz, un opérateur extérieur doit fournir un travail $\delta W = \sigma dA$ pour la modifier réversiblement de dA , σ étant appelée la tension superficielle. On considère une bulle de savon sphérique de rayon R ; la pression et la température de l'air emprisonné sont P et T , celles de l'air environnant P_0 et T_0 . Le volume de la membrane savonneuse, dont on note les grandeurs avec un indice M , est considéré invariant (liquide incompressible).

Donner à l'équilibre thermodynamique T , T_M et P en fonction de T_0 , P_0 , σ et R .

Application : Dans le dispositif expérimental ci-contre, deux bulles sphériques d'eau savonneuse sont formées aux extrémités de deux tubes en soufflant, les robinets (1) et (2) étant ouverts et le robinet (3) fermé. Puis on ferme les robinets (1) et (2) et on ouvre le robinet (3) qui met les deux bulles en contact. Comment le système évolue-t-il sachant qu'au début $r_1 > r_2$?



Exo 5 Pile Daniell

La force électromotrice d'une pile Daniell, lorsqu'elle ne débite pas, est donnée par :

$$(V_{Cu} - V_{Zn})_{i=0} = e = 1,072 [1 - 1,6 \cdot 10^{-4} (\theta - 15)] \text{ avec } \theta \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et } e \text{ en V.}$$

La pile est reliée à un thermostat de température $T = 273 + \theta$.

a) Montrer que si l'intensité $i = dq/dt$ qui circule est faible, le travail électrique reçu par la pile de la part du milieu extérieur pendant le temps dt est $\delta W_{elec} = -edq$. En déduire que si la transformation électrochimique est isochore, $dF = -edq - SdT$.

b) La pile est utilisée à température constante $\theta = 20^\circ\text{C}$. Après avoir rappelé la réaction électrochimique, déterminer la variation d'énergie libre molaire ΔF de la pile. Commentaires.

AN : Calculer ΔF (on rappelle que $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

c) Établir la relation $\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{q,v}$.

AN : Calculer ΔU .

Que peut-on en déduire sur le sens des échanges thermiques lorsque la pile débite ?

Exo 6

Gaz de Clausius.

L'énergie libre molaire d'un gaz de CLAUSIUS est :

$$F_m = C_{0m} T (1 - \ln T) - \frac{a}{T V_m} - RT \ln(V_m - b)$$

où $C_{0m} = 28,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $a = 100 \text{ Pa}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Quelle est l'équation d'état du gaz dans ce modèle ?

Quelle est son entropie molaire ? Son énergie interne molaire ?

On fait subir à une mole de ce gaz une détente de JOULE-GAY-LUSSAC qui l'amène d'un volume $V_1 = 10^{-2} \text{ m}^3$ à un volume $V_2 = 2V_1$. Quelle est sa variation de température ? (On fera des approximations qu'on justifiera.) Que peut-on dire *a priori* de la variation d'entropie dans cette transformation ? Le vérifier en la calculant.

6107

Condensation d'un brouillard.

Rappeler, pour une masse unité de corps pur monophasé, l'expression de la différentielle dG de l'enthalpie libre. Justifier que, pour un gaz parfait, l'enthalpie libre massique varie avec la pression selon une loi dont l'allure est la suivante :

$$g_g(T, p) = g^0(T) + \frac{RT}{M} \ln(p/p_0)$$

Justifier que, pour un liquide, l'enthalpie libre massique ne dépend quasiment pas de la pression ; on notera donc $g_l(T)$.

On considère la formation à pression et température extérieures données la formation d'une goutte d'eau de rayon r à partir d'une masse unité de vapeur. Si l'on tient compte des phénomènes énergétiques de surface, l'expression de l'enthalpie libre est :

$$g(T, p, r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g_l(T) + \left(1 - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho\right) g_g(T, p) + 4 \pi A r^2$$

où ρ désigne la masse volumique de l'eau et A un coefficient positif.

A quoi correspondent ces trois termes ?

A quelle(s) condition(s) une goutte de rayon initial r_1 peut-elle croître spontanément à T et p fixées ?

Pourquoi la condensation d'un brouillard s'effectue-t-elle autour des grains de poussière en suspension dans l'air humide ?

Montrer, qu'à T fixé, il faut que la pression de vapeur dépasse une valeur minimale. A quoi correspond cette valeur ?

Variante : L'équilibre solide-liquide est géré par le même genre d'équation. Expliquer le fait expérimental suivant : Un petit matin d'hiver, je grimpe dans ma voiture pour courir faire cours à mes disciples ; mon pare-bise est mouillé et j'actionne mes essuie-glace ; à mon grand dam, l'eau se fige instantanément en glace et je perds cinq minutes à manier la raclette.

