A 53-140
EXO-11

2-530-51-1

Professeur en Mathématiques Spéciales
au Lycée Masséna (Nice)

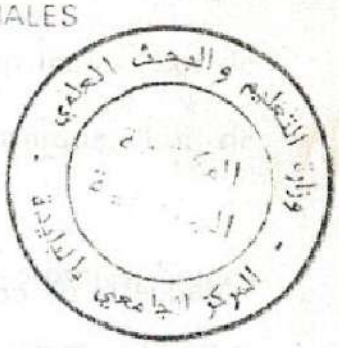
2-530-52-2

Problèmes résolus de

THERMODYNAMIQUE
Physique de la matière

Troisième édition

MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES ET SPÉCIALES
PREMIER CYCLE UNIVERSITAIRE



Deuxième tirage

Programme 1984

McGRAW-HILL

Auckland – Bogota – Hambourg – Johannesburg – Lisbonne – Londres – Madrid – Mexico – Montréal – New Delhi – New York – Panama – Paris – San Juan – Sao Paulo – Singapour – Sydney – Tokyo – Toronto.

1985

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1. — **Théorie cinétique et phénomènes de transport. Lois de Boltzmann, de Fick et de Fourier**

I Pressions dans un fluide. Statique des fluides 1
II Gaz parfaits. Pression et température cinétiques 2
III Système thermodynamique à l'équilibre. Facteur de Boltzmann 4
IV Phénomènes de transport. Libre parcours. Lois de Fick et de Fourier 5

Problèmes du chapitre 1

A. Théorie cinétique. Libre parcours. Constante de Boltzmann

1. Pression cinétique du gaz parfait. Vitesse quadratique 8
2. Application du théorème du viriel à la détermination de l'équation d'état d'un gaz parfait 10
3. Libre parcours moyen et fréquence de collisions dans un gaz 13
4. Formule de distribution des libres parcours des molécules d'un gaz 16
5. Modèles atmosphériques isothermes ou à densité moléculaire constante 18
6. Equilibre adiabatique de la troposphère 23
7. Atmosphère à gradient de température constant. Altimètre 26
8. Formule du nivellement barométrique. Constante de Boltzmann. Taux de richesse 29
9. Loi de distribution des vitesses d'un gaz en équilibre thermique 31
10. Statistique de Boltzmann. Vitesse de fuite d'un gaz 35
11. Système thermodynamique à deux niveaux d'énergie. Paramagnétisme 38

B. **Diffusion et conduction thermique. Lois de Fick et de Fourier**

12. Etat stationnaire de diffusion. Mesure expérimentale de D 40
13. Equation de diffusion. Longueur de diffusion 43
14. Coefficient de diffusion et libre parcours. Influence de la pression et de la température 45
15. Flux de chaleur dans une tige métallique hétérogène. Gradient de température 49
16. Conduction thermique dans une barre à deux jonctions. Mesure de K. 51
17. Distribution des températures dans un matériau de conductibilité thermique K en 1/T 53
18. Conduction thermique à symétrie cylindrique 56
19. Effet Joule et conduction thermique dans un fil gainé. Mesure de conductivité 59
20. Conductivité thermique à symétrie sphérique 62
21. Calcul de la conductibilité thermique K d'un gaz monoatomique. Relation entre K et *l* 65
22. Equation de conduction de la chaleur. Applications 68

Chapitre 2. — **Température. Equation d'état. Coefficients thermoélastiques. Gaz réels et parfaits**

I Echelles thermométriques 73
II Equation d'état. Coefficients thermoélastiques 75
III Gaz parfait 77

Problèmes du chapitre 2

1. Echelle thermométrique linéaire 78
2. Comparaison des échelles centésimale et Celsius dans un thermomètre à résistance 79
3. Correction de la colonne émergente d'un thermomètre 80
4. Thermomètre à gaz à pression constante 82
5. Calcul des coefficients élastiques du gaz de Van der Waals 84
6. Compressibilité isotherme d'un liquide 87
7. Correction de pression dans un liquide compressible 87
8. Relation entre les dérivées partielles de α et χ. Recherche de l'équation d'état à partir de α et χ 90
9. Détermination de l'équation d'état d'un gaz. 92
10. Equation d'état et coefficient de dissociation 94
11. Propriétés thermoélastiques de l'hélium. Réseau d'isothermes 95
12. Equation d'état et température critique. Equation réduite 100

13. Etude du gaz de Van der Waals dans la représentation d'Amagat ($T > T_c$) 103
14. Coefficients du viriel d'un gaz de Van der Waals. Température de Mariotte 107
15. Facteur de compressibilité Z et fonctions d'état résiduelles. 112
16. Relations entre coefficients du viriel. Enthalpie et entropie résiduelles d'un gaz de Van der Waals 115

Chapitre 3. — **Le premier principe. Bilan énergétique, énergie interne U, enthalpie H**

I Premier principe. Energie interne 121
II Expression des travaux échangés 122
III Expression des chaleurs échangées 123
IV Expression des variations d'énergie interne et d'enthalpie 124
V Cas des gaz parfaits 124

Problèmes du chapitre 3

1. Fonction d'état 126
2. Détente isotherme d'un gaz parfait 126
3. Compression adiabatique d'un gaz parfait 127
4. Coefficients calorimétriques et équations des adiabatiques d'un gaz parfait 129
5. Travail et coefficients α et χ 132
6. Calculs de travaux échangés 134
7. Etude du cycle de Lenoir 136
8. Vérification du principe de l'équivalence 138
9. Chaleur massique et quantité de chaleur 142
10. Mesures calorimétriques. Evolution de la température 143
11. Loi d'échauffement d'un fil. Température d'équilibre. Constante de temps d'évolution. 146
12. Variation d'énergie interne au cours de l'échauffement d'un gaz 149
13. Travail isotherme : gaz réel et gaz parfait 150
14. Compressions et détentes successives d'un gaz parfait 153
15. Transformation polytropique : chaleur, travail, diagramme (W, Q) 155
16. Transformation en vase clos d'un système non isolé 161
17. Transformation en vase clos d'un système isolé 163
18. Mesure de γ par la méthode de Clément-Desormes 164
19. Détente isenthalpique de Joule-Thomson 167
20. Détente irréversible dans l'air. Système ouvert ou fermé 169
21. Transformation irréversible dans le vide 173

22. Etude d'un compresseur 175
23. Congélateur à ammoniac 180

Chapitre 4. – **Le deuxième principe. Fonction entropie**

I Transformations cycliques monothermes 189
II Transformations cycliques dithermes 189
III Comparaison des cycles réversibles et irréversibles 191
IV Transformations ouvertes. Entropie 193
V Propriétés de la fonction entropie S 193
VI Entropie d'une mole de gaz parfait 194

Problèmes du chapitre 4

1. Entropie et énergie interne. Loi de Joule 195
2. Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables T, V 196
3. Variation d'entropie de l'univers par contact d'un corps avec une source de chaleur 197
4. Entropie d'un gaz dont la capacité calorifique dépend de la température 199
5. Détente de Joule. Variation d'entropie 200
6. Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie 201
7. Variation d'entropie au cours de N transformations réversibles successives 202
8. Variation d'entropie d'un système isolé en vase clos 204
9. Entropies de systèmes liquide-liquide et liquide-solide 207
10. Cycle irréversible monotherme 209
11. Détermination du rendement d'un cycle. Variation d'entropie 212
12. Rendement d'un moteur thermique à air 214
13. Rendement du cycle de Carnot. Application au rayonnement thermique 218
14. Machine frigorifique 221
15. Pompe à chaleur 223
16. Diagrammes entropiques 225
17. Rendement et puissance du cycle d'un moteur Diesel 230
18. Moteur à explosion. Cycle Beau de Rochas (ou cycle d'Otto) 233
19. Turbomoteur : cycle de Joule (ou de Brayton). Taux de compression optimal 236
20. Machine thermique en relation avec trois sources. Cycles moteur et frigorifique 239
21. Entropie d'une assemblée d'atomes paramagnétiques 242
22. Transformations irréversibles et réversibles en vase clos 245
23. Entropie de mélange et de diffusion. Paradoxe de Gibbs 253

Chapitre 5. — **Applications des principes thermodynamiques. Energie et enthalpie libres**

I Expression mathématique des principes. Paramètres extensifs et intensifs 257
II Fonction énergie libre F et enthalpie libre G 258
III Equations caractéristiques de la thermodynamique 259

Problèmes du chapitre 5

1. Relations entre coefficients calorimétriques et coefficients thermoélastiques. Applications 261
2. Equations de Maxwell. Application 264
3. Relation de Clapeyron. Applications 267
4. Energie interne et détente de Joule d'un gaz réel 272
5. Gaz réel. Ecarts à la relation de Mayer du gaz parfait 274
6. Energie libre et travail isotherme d'un gaz 276
7. Enthalpie libre et travail maximal 279
8. Etude thermodynamique de la traction d'une barre 281
9. Variation de température d'un fil de torsion 285
10. Chaleurs massiques d'un gaz paramagnétique aimanté. Célérité du son 288
11. Coefficient de Joule-Thomson. Température d'inversion 293
12. Refroidissement d'un sel paramagnétique par désaimantation adiabatique 297
13. Pile réversible hydroélectrique 300
14. Relation de Gibbs-Hermoholtz. Pile à combustible 304
15. Etude thermodynamique du condensateur. Electrostriction 307
16. Etude thermodynamique du rayonnement 313
17. Système trivariant. Lame piézoélectrique 316
18. Couple thermoélectrique. Effets Peltier et Thomson 320
19. Tension superficielle d'un liquide 323

Chapitre 6. — **Equilibre d'un corps pur. Changement de phase. Relation de Clapeyron**

I Equilibre d'un corps pur sous deux phases. Changement de phase 327
II Equilibre d'un corps pur sous trois phases. Point triple 328
III Equilibre liquide-vapeur. Point critique 329
IV Variation des fonctions U, H, S, F et G dans un changement d'état 330

Problèmes du chapitre 6

1. Variation des fonctions U et H au cours du changement d'état d'un corps pur 331
2. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état 332
3. Liquéfaction de l'hélium 334
4. Fusion et vaporisation. Diagrammes d'équilibre (P, T) 336
5. Vapeur sèche et vapeur saturante 340
6. Influence de la température sur l'équilibre liquide-vapeur 344
7. Détente isotherme d'un mélange liquide-vapeur 347
8. Evaporation de l'eau 349
9. Energie interne et entropie d'un mélange liquide-vapeur 353
10. Chaleurs massiques le long de la courbe de saturation 357
11. Etude du cycle d'un fluide réfrigérant 362
12. Point triple et chaleur de vaporisation de l'arsenic 364
13. Point triple et diagramme enthalpique 366
14. Surfusion du phosphore 370
15. Isothermes de Van der Waals aux températures $T < T_c$. Etats correspondants 373
16. Courbe de Mathias. Tubes de Natterer. Point critique 376
17. Etude de la formation d'un brouillard 381
18. Changement d'état d'un métal supraconducteur 385

Chapitre 7. — **Thermodynamique chimique. Potentiel chimique. Diagrammes binaires. Equilibres chimiques**

I Le potentiel chimique : définitions et propriétés 389
II Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire 392
III Equilibre solide-liquide d'un mélange binaire 393
IV Chaleurs de réaction. Energie et enthalpie de réaction 394
V Equilibres chimiques. Constante d'équilibre K_p. Loi de Vant'Hoff 396

Problèmes du chapitre 7

1. Equations aux dérivées partielles du potentiel chimique d'un corps pur 397
2. Mélange de gaz parfaits. Potentiel chimique 400
3. Propriétés du potentiel chimique d'un système homogène de composition variable 403
4. Variation des fonctions H, G et S au cours d'un mélange idéal de gaz parfaits 406
5. Fugacité. Enthalpie et entropie résiduelles d'un gaz réel 408
6. Relation de Gibbs-Duhem. Potentiels chimiques dans une solution non idéale. Activité 411

7. Pression osmotique. Applications 414
8. Solutions idéales. Loi de Raoult. Applications 417
9. Diagramme d'équilibre isotherme d'un mélange binaire : courbes de rosée et d'ébullition 421
10. Diagramme d'équilibre isobare d'un mélange binaire liquide-vapeur 425
11. Diagramme d'équilibre solide-liquide. Immiscibilité totale. Eutectique 427
12. Variation des chaleurs de réaction avec la température 431
13. Application du premier principe aux réactions chimiques: énergie de liaison 433
14. Loi d'action des masses. Taux de conversion. Déplacement d'équilibre 435
15. Réaction de synthèse de NH_3. Enthalpie et entropie de réaction. Calcul de $K_p(T)$: loi de Vant'Hoff 438
16. Transformation allotropique du soufre : variations de H, G et S. Température de transition 443
17. Réaction d'équilibre hétérogène : $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ 446

Appendice. **A. Notions de thermodynamique statistique**

I Etats microscopiques et macroscopiques d'une assemblée de particules identiques 451
II Recherche de l'état d'équilibre d'un système isolé. Fonction de partition 453

B. Notions de thermodynamique des écoulements

I Expression générale du premier principe 458
II Bilan énergétique lors de l'écoulement d'un fluide 458
III Cas particuliers d'écoulement 459