

TRAVAUX DIRIGÉS DE THERMODYNAMIQUE POUR L'AGRÉGATION

Préambule - Introduction à ce TD/Cours :

Thermodynamique et physique statistique forment régulièrement tout ou partie d'un sujet d'écrit (A1996, A & C2006, A2011, A2017, C2018, A2019 notamment) et constituent un vaste vivier de titres possibles pour les leçons de physique. Des cinq séances de TD, trois seront consacrées à la thermodynamique et nous permettront de passer en revue une grande partie du programme de l'agrégation sur ce thème. Nous y aborderons la thermodynamique par deux points de vue assez distincts. D'abord d'un point de vue très fondamental pour comprendre d'où vient la thermo, comment elle est rigoureusement construite, quels sont les concepts mathématiques qui sous-tendent la théorie. Cela vous permettra de prendre du recul sur le thème et d'aborder plus sereinement les leçons associées, voire un éventuel problème de concours. D'autres exercices en revanche sont beaucoup plus terre-à-terre, d'un niveau typique de CPGE que vous rencontrerez potentiellement à l'écrit ou introduirez comme exemple dans vos leçons, et que, dans tous les cas, vous devez savoir résoudre rapidement. Les thèmes abordés pendant ces trois premières séances seront :

1. La description des systèmes (variables et fonctions thermodynamiques) ;
2. Les principes de la thermodynamique et leurs applications ;
3. Les transitions de phase, et en particulier les changements d'état ;
4. Les machines thermiques idéales et réelles, en circuit fermé ou en écoulement ;
5. Les phénomènes de transport.

Hiérarchisation des polycopiés : Au sein d'un même TD les premiers exercices sont souvent les plus fondamentaux, les plus difficiles mais aussi, par leur originalité, ceux qui vont vous apporter le plus. Les exercices en fin de partie sont généralement plus proches des exercices de prépa, du type aussi de ce qu'on peut attendre de vous par exemple à l'écrit. Aussi, vous retrouverez dans la marge devant certaines questions différents symboles pour vous aiguiller :

- Le symbole ♡ indique une question dont le raisonnement, le calcul ou le résultat est à connaître ;
- Le symbole étoile ★ indique une question, un exercice inhabituel auquel il est bon de se confronter au moins une fois.
- La flèche noire ► indique un exercice ou une question difficile et/ou secondaire..

Ce document est mis à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International.



Corrigé : Au moins dans un premier temps seuls les exercices non corrigés en classe feront l'objet d'un corrigé photocopié.

En cas de doute sur une formule, un résultat, une faute de frappe, quoi que ce soit qui vous empêche d'avancer, engager en priorité la discussion avec vos camarades mais si le doute persiste N'HÉSITEZ PAS À M'ÉCRIRE! - jules.fillette@phys.ens.fr

Bon courage et bon travail!

TD n°1 : Description des systèmes, fonctions thermodynamiques

Exercice 1 : De quoi parle-t-on? ...

1. Qu'est-ce qu'un système thermodynamique?
2. Définir un système fermé, ouvert, isolé.

Exercice 2 : Variables et fonctions thermodynamiques

La description des systèmes thermodynamiques est la première difficulté à surmonter pour pouvoir raisonnablement commencer à résoudre des exercices. On peut a priori aborder cette question de deux points de vue : mener la description microscopique de chaque constituant pour en déduire un comportement global. C'est l'objet, par exemple, de l'exercice 3 mais plus généralement de la physique statistique sur laquelle on reviendra plus tard. L'autre méthode, historique et plus cohérente avec l'échelle des systèmes étudiés, est d'utiliser des variables macroscopiques comme la quantité de matière, le volume, la température, la pression... et des fonctions comme l'énergie, l'entropie, l'enthalpie, ... pour décrire les systèmes et établir des lois entre elles. Le problème qui se pose alors est de savoir différencier les grandeurs qui jouent le rôle de variables et celles qui font office de fonctions : par exemple, peut-on sans plus d'attention voir l'entropie comme fonction de l'énergie et dans le même temps l'énergie comme fonction de la température? Et, ce faisant, dit-on physiquement des choses cohérentes? Voir indépendantes? Ce premier exercice d'introduction permet de fixer les idées sur cette question cruciale mais souvent passée sous silence.

1. Comment définir l'énergie interne d'un système? A quelle condition sur les interactions cette énergie est-elle extensive? Pouvez-vous imaginer un contre-exemple à l'extensivité de l'énergie?

Dans le cas d'un système isolé, certaines grandeurs sont définies quel que soit l'état du système (*i.e.* même s'il est hors-équilibre) et constantes. On appelle ces grandeurs *variables d'état primitives*.

2. Proposer une explication à chacun des trois termes de cette appellation (« variable », « état » et « primitive ») et lister les variables d'état primitives associées à un système isolé.

Dorénavant on suppose étudier un problème entièrement décrit par les variables (U, V, n, x) - x symbolise toute autre variable que les trois premières qui s'avèrerait nécessaire à la description du système.

L'entropie joue un rôle crucial dans l'établissement de la thermodynamique du fait qu'elle constitue la fonction centrale du **postulat fondamental de la thermodynamique**. Celui-ci stipule en effet l'existence, pour tout système thermodynamique, d'une fonction continue et dérivable des variables d'état primitives, appelée entropie et notée S , telle que :

- Connaissant l'entropie comme fonctionnelle¹ des variables primitives on connaît toutes les propriétés macroscopiques du système. De ce fait, l'expression

$$S = S(U, V, n, x)$$

est appelée **relation fondamentale**.

- Lorsqu'on relâche une contrainte le système évolue vers un état d'équilibre correspondant au maximum de S compatible avec les contraintes restantes. C'est la *condition d'entropie maximale*
- L'entropie est toujours positive, c'est une fonction strictement croissante de l'énergie et nulle mais de pente $\partial S / \partial U$ infinie lorsque U atteint sa borne inférieure.
- En l'absence d'interaction longue distance, l'entropie est extensive.

3. Définir, à partir de l'entropie et des variables d'état primitives, la température T , la pression P et le potentiel chimique μ du système. Justifier tant que possible de leur signe. Rappel les unités usuellement associées à ces grandeurs.

4. Justifier que la relation $U = U(S, V, n, x)$ contient la même information physique que le relation fondamentale. Définir T , P et μ à partir de U . On parle de représentation énergie de la thermodynamique, et à partir de cette question nous travaillons dans ce cadre.

5. A toute variable primitive x on associe une grandeur conjuguée X par

$$X = - \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{S, V, n}$$

1. Une fonctionnelle est une fonction ayant pour variable d'autres fonctions et renvoyant un résultat numérique - autrement dit, dans notre cas, c'est une fonction de $\mathcal{F}(\mathbb{R})$ dans $\mathbb{R}$

Quelles sont les grandeurs conjuguées à la température, au volume et à la quantité de matière? Quelle est la dimension du produit xX ? Comment l'interprétez-vous?



6. Rappel la définition rigoureuse d'un thermostat. Par analogie avec cette notation et en considérant les différents couples de variables conjuguées, définissez les notions de réservoir de particule et de réservoir de volume. Comment de tels réservoirs sont-ils réalisés en pratique?



7. Écrire la différentielle de l'entropie. En utilisant le théorème de Schwartz², écrire six relations entre les variables conjuguées T , p , μ et X .

Ces relations sont appelées **relations de Maxwell**. Il n'est pas utile de les connaître par cœur mais vous gardez à l'esprit la méthode pour les établir.

Les deux représentations « entropie » et « énergie » sont parfaitement équivalentes de sorte que les relations ont, sinon des écritures identiques, un même contenu physique. Dès lors qu'on sort de cette relation fondamentale et que l'énergie par exemple n'est plus exprimée en fonction de S , V , n , ... on perd nécessairement du contenu physique

8. Quel(s) système(s) connaissez-vous qui vérifie(n)t $dU = CdT$ avec C une constante? Conclure quant à l'utilité de l'expression $U(T)$.

Retenez que **si le jeu de variables choisi pour l'étude d'un système thermodynamique diffère de celui des variables d'état primitives, l'entropie n'est plus la fonction thermodynamique adaptée à la description du système**. Dès lors une question fondamentale se pose : comment passer d'un jeu de variable à un autre sans perdre le contenu physique de la relation fondamentale?

9. Rappel la définition de l'énergie libre et écrire sa différentielle. Qu'advient-il de dS ? Commenter : à quel jeu de variable l'énergie libre est-elle associée? Quelles sont alors, dans cette représentation, les définitions de l'entropie, de la pression, du potentiel chimique et de X ?



10. Généralisons ce constat. Considérons une fonction de plusieurs variables

2. Le résultat d'une dérivation partielle multiple ne dépend pas de l'ordre dans lequel elles ont été effectuées ou autrement dit, sous les bonnes hypothèses bien évidemment toujours vérifiées en physique

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

$f(x, y, \dots)$ et la grandeur conjuguée X de la variable x définie par la relation

$$X = - \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{y, \dots}$$

On définit la transformée de Legendre de f pour x par $\tilde{f} = f + xX$. En différenciant $\tilde{f}$, montrer qu'elle s'exprime naturellement en termes des variables $(X, y, \dots)$. Quelle est la grandeur conjuguée de X selon $\tilde{f}$?

Retenez que **la transformation de Legendre, consistant à ajouter à f le produit xX permet de passer d'une description en fonction de la variable naturelle x à une fonction de la variable conjuguée X sans perdre de contenu** ³.

11. Par transformée de Legendre, introduire l'enthalpie et l'enthalpie libre, et déterminer les jeux de variables associés. Qui est le grand potentiel, qui permet de décrire la thermodynamique en fonction des variables (T, V, μ, x) ?

Exercice 3 : Théorie cinétique des gaz

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de N particules de masse m enfermées dans une enceinte cubique de volume V , en l'absence de tout champ extérieur. On cherche à calculer la pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte en moyennant les effets des chocs individuels des particules sur celles-ci.

♡ 1. Deux questions importantes sur la notion de gaz parfait :

- Rappeler sa définition et les hypothèses associées au modèle. Quelle est la valeur de la constante R ?
- Comment ce modèle est-il apparu historiquement?

♡ 2. Dans un premier temps, on considère un modèle simplifié **unidirectionnel** selon $\vec{u}_x$ avec une distribution des vitesses **discrète**, homogène et isotrope caractérisée par la probabilité $\mathcal{P}_{x,y,z,t}(\vec{v})$.

- Justifier à partir du modèle de gaz parfait que la probabilité peut en fait être simplifiée selon

$$\mathcal{P}_{x,y,z,t}(\vec{v}) = \mathcal{P}(v).$$

³ On peut démontrer que la transformée de Legendre conserve effectivement le contenu physique mais cela nous éloignerait du sujet de ce TD.

- Quelle est la quantité de mouvement d' $\vec{p}$ communiquée à la paroi orthogonale à l'axe (O_x) par une particule ayant une vitesse $\vec{v} = v_x \vec{u}_x$ avant le rebond?
- Justifier que le nombre de particules de vitesse exactement $\vec{v}$ entrant en contact avec un élément de surface dS de la paroi entre t et $t + dt$ est

$$dN(\vec{v}) = n dS dt v \mathcal{P}(v).$$

- En prenant finalement en compte l'ensemble des particules en fonction de leur vitesse $\vec{v}$, expliciter le lien entre la pression P , la densité particulière n^* , la masse m d'une particule et la vitesse quadratique v_q définie par $v_q^2 = \langle v^2 \rangle$.
- Comment seriez-vous tentés de généraliser ce résultat à trois dimensions?

3. Une description plus réaliste consiste d'une part à considérer un espace tridimensionnel et d'autre part à tenir compte de l'existence d'une distribution continue des vitesses dans l'espace caractérisée par une densité de probabilité f telle que la probabilité pour une particule d'avoir une vitesse $\vec{v}$ à $d\vec{v}$ près est

$$f(\vec{v}) d\vec{v}$$

Question très importante car ce type de calcul tombe souvent en compo. Il peut en effet s'appliquer à de nombreux autres systèmes : étude des fuites d'un réservoir troué, pression de radiation sur un miroir,...

- Le vecteur $\vec{v}$ est paramétrisé par la donnée de son module v , et de deux angles (θ) décrit l'orientation de la vitesse par rapport à $\vec{u}_x$, normal à la paroi, et φ celle par rapport à une direction privilégiée quelconque tangentielle à la paroi, par exemple $\vec{u}_y$. Justifier qu'on peut réécrire

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = g(v) v^2 dv \sin(\theta) d\theta d\varphi.$$

- Vérifier que la vitesse quadratique moyenne s'exprime, en fonction de g ,

$$v_q^2 = 4\pi \int_0^\infty g(v) v^4 dv$$

- Exprimer alors la pression cinétique dans cette configuration en fonction, là encore, de la masse d'une particule m , de la densité particulière $n^* = \frac{N}{V}$ et de la vitesse quadratique moyenne v_q . Comparer au résultat de la question précédente.

Indication : Vous aurez à démontrer $\int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1/3$

4. Sachant que la température cinétique T du gaz est définie à partir de son énergie cinétique microscopique $\mathcal{E}_c$ par $\mathcal{E}_c = 3Nk_B T/2$, où k_B est la constante de Boltzmann [définition à savoir justifier, cf. TD de physique statistique], retrouver l'équation d'état des gaz parfaits.

5. Quelle est alors l'énergie interne U du gaz parfait?

6. On suppose que la densité de probabilité caractérisant la distribution des vitesses est de la forme $f(\vec{v}) = A^3 \exp(-Bv^2)$.

a. Quel est le nom et l'origine physique de cette distribution?

b. En calculant la vitesse quadratique moyenne, exprimer la distribution des vitesses en fonction de la masse m des particules et de la température T . On donne l'intégrale suivante :

$$\int_0^\infty v^{2q} \exp(-bv^2) dv = \frac{(2q-1)!}{(q-1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2q} b^{q+\frac{1}{2}}}$$

7. Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules des gaz N_2 , O_2 , H_2 dans les conditions usuelles de température et de pression. On donne :

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad M_{N_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{O_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{H_2} = 2 \text{ g.mol}^{-1}$$

8. *Question subsidiaire* : À partir des hypothèses de stationnarité, d'homogénéité et d'isotropie de la distribution des vitesses des particules d'un gaz parfait, montrer que celle-ci est une gaussienne. Qu'a-t-on négligé pour supposer l'homogénéité de cette distribution?

Exercice 4 : Les deux lois de Joule

1. Cette question entame l'étude plus détaillée des coefficients thermoélastiques pour aboutir à la démonstration et l'interprétation des lois dites de Joule.

a. Qu'est-ce qu'un coefficient thermoélastique? À quoi cela sert-il?

b. Donner les définitions mathématiques des coefficients de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ_T .

c. Expliquer à l'aide d'un modèle simple pourquoi χ_T est nécessairement positif. Savez-vous ce qu'il en est de α ?

Au cours d'une transformation infinitésimale et réversible, la chaleur reçue par un gaz peut s'écrire sous l'une des trois formes suivantes, suivant le jeu de paramètres indépendants choisi pour décrire le système,

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_V dT + l dV = C_P dT + k dP = \lambda dV + \mu dP.$$

Les coefficients C_V , C_P , l , k , λ et μ sont appelés coefficients calorimétriques. En particulier vous reconnaissez C_V et C_P capacités thermiques respectivement à volume constant et pression constante.

2. Les lois de Joule portant sur les expressions de $U(T, V)$ et $H(T, P)$, on s'intéresse plus particulièrement aux coefficients inconnus l et k .

a. Quelles sont les définitions des coefficients calorimétriques concernés en représentation fondamentale (entropie)?

Indication : $l = T(\partial S/\partial V)_T$ et $k = T(\partial S/\partial P)_T$

b. Les relations de Maxwell issues de F et G permettent d'exprimer l et k sous des formes exploitables simplement à partir de l'équation d'état du gaz (ici supposée inconnue).

c. Dans le cas du gaz parfait, calculer l et k à partir de l'équation d'état. En déduire les deux lois de Joule respectées par un tel gaz.

3. En supposant les capacités calorifiques indépendantes de la température, en déduire l'énergie interne et l'entropie d'un gaz parfait.

4. Que vaut la capacité thermique à volume constant pour le gaz parfait monoatomique? Démontrer la relation de Mayer ($C_P - C_V = nR$) et en déduire la valeur de C_P dans ce cas. Qu'advient-il de ces expressions pour un gaz parfait diatomique?

5. On considère enfin un gaz qui suit les deux lois de Joule. Montrer que son équation d'état est celle d'un gaz parfait. Commenter.

Exercice 5 : Modèle de description d'un gaz réel, le gaz de Van der Waals

Le modèle du gaz parfait reste valable tant que le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions moléculaires puissent être négligées (devant quoi?). Dans le cas contraire, il convient de modifier l'équation d'état. Une possibilité est l'équation de Van der Waals, qui s'écrit, **pour une mole de gaz** :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$



1. En considérant la forme du potentiel d'interaction moléculaire, donner la signification physique des termes faisant intervenir les constantes a et b .

2. Quelle serait l'équation pour n moles?

Le gaz parfait étant le comportement limite du gaz réel aux faibles densités, on peut écrire une correction en puissances de la densité à l'équation des gaz parfaits. Cette correction est appelée *développement du viriel* :

$$PV = nRT \left[1 + b_1(T) \frac{n}{V} + b_2(T) \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

★ 3. Montrer que l'équation de Van der Waals se ramène à un tel développement et relier $b_1(T)$ aux coefficients a et b .

★ 4. À partir de l'expression de $P(V)$, donner l'allure des isothermes de Van der Waals dans le plan P - V . Montrer qu'il existe une température T_c pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, appelé *point critique* et en donner les coordonnées (P_c, V_c) . On verra dans le TD sur les transitions de phase comment la transition liquide-vapeur apparaît dans le gaz de Van der Waals.

5. Réécrire l'équation d'état en fonction des variables réduites $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ et $V_r = V/V_c$. Quel est l'intérêt de cette transformation ?

6. En utilisant les résultats de l'exercice précédent sur l'expression de l et k , donner les expressions de l'énergie interne et de l'entropie d'un gaz de Van der Waals. On considérera travailler sur une plage de températures où C_v ne dépend pas de T .

Indication : On avait trouvé $l = T(\partial p / \partial T)_V$ et $k = T(\partial V / \partial T)_p$

TD n°II : Les principes de la thermodynamique

♥ Exercice 6 : Vers les principes de la thermodynamique

L'objet de cette seconde partie du TD de thermodynamique est de décrire l'évolution d'un système lors d'une transformation et idéalement de prévoir l'état final connaissant l'état initial.

1. Qu'appelle-t-on équilibre thermodynamique ?

♥ 2. La notion de transformation va être fondamentale dans la suite du TD. C'est ici l'occasion de préciser quelques définitions :

- Définir la notion de transformation thermodynamique.
- Qu'est-ce qu'une transformation quasi-statique ?
- Qu'est-ce qu'une transformation réversible/irréversible ? Citer des facteurs d'irréversibilité.

★ 4. Citer un exemple de transformation quasi-statique et réversible, de transformation quasi-statique mais pas réversible, de transformation réversible mais pas quasi-statique.

♥ 3. Certaines transformations servent régulièrement de modèle idéal aux transformations réelles rencontrées en thermodynamique. Définir les transformations isochore, isobare, monobare, isotherme, monotherme et adiabatique. Pour chacune, imaginer un moyen expérimental de la mettre en œuvre.

4. Les principes de la thermodynamiques sont généralement vus comme la base de la construction de toute cette branche de la physique. Cette vision n'est pas fautive mais c'est un point de vue que nous n'avons pas adopté ici puisque nous avons tout ou presque construit sur un postulat fondamental énoncé au TD n°1.

♥ a. Énoncer le « principe zéro » de la thermodynamique.

♥ b. Énoncer le premier principe de la thermodynamique. Que nous apprend-t-il de plus que le postulat fondamental ? Quelle est la version infinitésimale de ce principe, et à quelle(s) condition(s) peut-elle être écrite ?

Indication : Entre autres, quelle est la définition de Q ?

5. Le second principe et ses subtilités méritent bien une question à part :

- Que nous apprend le postulat fondamental sur la variation d'entropie lors d'une transformation d'un système isolé ?
- Dans le cas où un système isolé subit une transformation réversible, montrer

que la variation d'entropie est nulle.

c. Considérons maintenant le système au contact d'un réservoir de volume, de particule, et d'énergie. On écrit (U, V, n, x) les variables primitives du système et (U_r, V_r, n_r, x_r) celles du réservoir. Quel travail reçoit le système du réservoir ? Même question pour le transfert thermique.

Indication : $W = P_r \Delta V_r + X_r \Delta x_r - \mu_r \Delta n_r$ et $Q = \Delta U - W$.

d. Intégrer en justifiant que c'est possible la différentielle de l'entropie du réservoir pour obtenir la variation macroscopique d'entropie ΔS_r .

e. Que dire de l'univers { système + réservoir } ? Quel lien peut-on alors écrire entre ΔU et ΔU_r ?

f. Déduire des deux questions précédentes que

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T_r}$$

g. En considérant l'univers, montrer que

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_r} \quad \text{et égalité dans le cas réversible}$$

h. Que devient cet énoncé si le système n'est pas au contact d'un réservoir d'énergie mais subit une transformation monotherme ?

i. Prolonger le résultat à un milieu extérieur quelconque dont la température varie d'abord par sauts discrets, puis de manière continue.

Indication : Le milieu quelconque peut-il se ramener à une succession continue de réservoir à différentes températures ? - L'expression devient $\int_{i \rightarrow f} dQ / T^{ex}$

j. Énoncer le second principe de la thermodynamique.

6. La thermodynamique est souvent complétée par un troisième principe. L'énoncer.⁴ Vous pouvez éventuellement le démontrer à partir du postulat fondamental.

⁴ La nécessité de ce troisième principe est apparue lors de la course aux basses températures dont le but initial était la liquéfaction des gaz (Oxygène liquide (90, 2 K) par Cailletet en 1877, hydrogène liquide (20, 4 K) par Dewar en 1898, hélium liquide (4, 2 K) par Kamerlingh-Onnes en 1908)

Exercice 7 : Les lois de Laplace

Probablement pas corrigé en classe

Un gaz parfait est enfermé dans une enceinte adiabatique surmontée d'un piston athermane (*i.e.* qui ne transmet par la chaleur). A l'état initial, les n moles de ce gaz se trouvent à la température T_0 sous la pression P_0 (voir figure 1). Un opérateur agit très lentement sur le piston et amène le gaz dans un état final (T_1, p_1) . On suppose que le piston coulisse sans frottement dans l'enceinte.

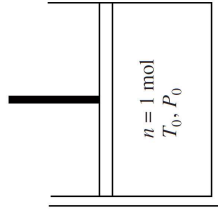


FIGURE 1 – Situation d'étude pour les lois de Laplace

1. On suppose que les capacités thermiques molaires $C_{p,m}$ et $C_{v,m}$ sont indépendantes de la température. Montrer qu'il existe une relation $f(T, P) = \text{cte}$, T et P étant les température et pression du gaz à un instant quelconque de la transformation. On introduira $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1,4$.

2. Exprimer alors la relation liant T_0, P_0, T_1, P_1 et γ ; puis P_0, V_0, P_1, V_1 et γ et enfin T_0, V_0, T_1, V_1 et γ .

3. Exprimer, par un calcul direct, le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur.

4. Retrouver ce résultat grâce à un bilan énergétique. On reprend maintenant une situation identique mais cette fois l'opérateur agit brutalement sur le piston de sorte que l'état final a même pression P_1 que précédemment mais des température et volume différents notés respectivement T_f et V_f . On appelle (V_i, P_i, T_i) les caractéristiques du système dans l'état final de la transformation idéale précédente.

5. Montrer que $V_f/V_i = T_f/T_i$.

6. On pose $P_1 = xP_0$ et $V_f = yV_i$ (donc aussi $T_f = yT_i$). Trouver une relation liant x et y .

7. Quelle est la valeur de y pour $x = 1$, $x = 0,5$ et $x = 2$? En déduire le tracé de la courbe $y(x)$. Commenter.

Exercice 8 : Transformation polytropique et modélisation d'une compression réelle

Pour modéliser une transformation réelle, on utilise fréquemment une transformation générique définie par la relation $PV^k = \text{cte}$ et appelée transformation polytropique. Selon la valeur donnée au coefficient k , il est possible de retrouver les transformations usuelles ou d'en définir de nouvelles. L'évolution polytropique est mécaniquement réversible. On l'applique ici à un gaz parfait et on prendra $nR = 8,31 \text{ J K}^{-1}$.

1. Déterminer les valeurs de k qui permettent d'identifier la transformation polytropique avec les évolutions isochore, isobare, isotherme puis adiabatique du gaz parfait.

2. A partir d'un même état initial (i), représenter les transformations obtenues pour différentes valeurs de k dans le diagramme de Clapeyron. Sur ce diagramme, identifier les transformations correspondant à des chauffages ou refroidissements puis compressions ou détente.

3. Exprimer le travail et le transfert thermique reçus au cours d'une évolution polytropique en fonction de la température de l'état initial et de celle de l'état final.

4. La capacité calorifique d'un telle transformation est telle que $Q = C_k \Delta T$. Vérifier que les valeurs prises par C_k pour les transformations remarquables identifiées à la question 1. sont correctes.

5. Montrer qu'une évolution polytropique peut également se définir par une relation de proportionnalité entre travail et chaleur $Q = \alpha W$. Exprimer α en fonction de k et γ .

6. Une mole de gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,67$ subit une compression au cours de laquelle sa pression double à partir d'une température initiale $T_i = 285 \text{ K}$.

a. Déterminer la température finale T_f en supposant l'évolution adiabatique.

b. Déterminer le transfert thermique reçu par le gaz pour une évolution isotherme.

c. On mesure expérimentalement $T_f = 362 \text{ K}$. Déterminer la valeur de k compatible avec cette mesure. Que vaut alors la chaleur reçue par le gaz.

Exercice 9 : Potentiels thermodynamiques et métastabilité (Compo 2019)

On s'intéresse finalement à décrire l'évolution d'un système thermodynamique, et se pose notamment la question de l'état final auquel la transformation s'arrête (état « d'équilibre »)

1. Définir la notion de potentiel thermodynamique. Quelle différence fondamentale peut-on énoncer entre les potentiels thermodynamiques et ceux parfois rencontrés en mécanique?
2. Démontrer que l'entropie est « presque » le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des systèmes isolés. Dans la suite, on se propose de comprendre comment un liquide peut exister sous forme liquide alors qu'il se trouve à une température inférieure à sa température de solidification et comment une légère perturbation peut permettre de rompre cet équilibre. On considère donc un système fermé (Σ) évoluant en contact avec le milieu extérieur assimilé à un thermostat à la température constante T_0 et à un réservoir de pression à la pression P_0 . On note U l'énergie interne du système (Σ), S son entropie et V son volume. On suppose que le système subit une transformation au cours de laquelle il ne peut recevoir de l'énergie du milieu extérieur que sous forme de transfert thermique et de travail des forces pressantes (pas d'autre forme de travail possible).

3. Montrer qu'au cours de la transformation :

$$\Delta(U + P_0 V - T_0 S) \leq 0$$

En déduire que la fonction $G^* = U + P_0 V - T_0 S$ joue le rôle de potentiel thermodynamique pour les évolutions monothermes et monobares. En particulier comment caractérise-t-on les états d'équilibre du système à l'aide de cette fonction?

On considère maintenant un système diphasé (Σ_d) en équilibre avec le même milieu extérieur qui impose sa température T_0 et sa pression P_0 . Le système (Σ_d) est constitué de glace solide et d'eau liquide. La température T_0 est inférieure à la température T_f de fusion de la glace à la pression P_0 . On considère le système représenté figure 2 où un germe solide (glace) sphérique de rayon r se trouve dans un volume d'eau liquide. La masse totale du système (liquide + glace) vaut m .

4. On s'intéresse à la fonction enthalpie libre $G = U + PV - TS$ du système. Pour le système considéré les fonctions G et G^* sont-elles différentes? Exprimer l'enthalpie

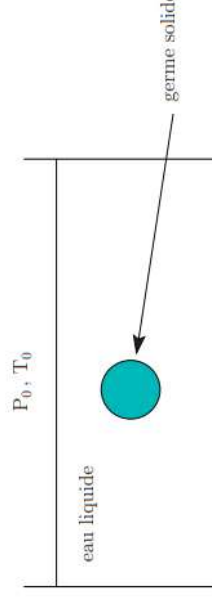


FIGURE 2 – Germe de glace dans de l'eau liquide

libre G du système en fonction des enthalpies libres massiques de l'eau liquide g_l , de la glace g_s à la température T_0 et à la pression P_0 , de r , m et v_s où v_s est le volume massique de la glace à la température T_0 .

5. Dans les conditions de l'expérience l'eau devrait être entièrement solide, déterminer alors le signe de $g_s - g_l$.
6. Pour expliquer la présence d'un germe solide, on tient alors compte du coefficient γ de tension superficielle à l'interface, glace/eau liquide.
 - a. Comment le coefficient de tension superficielle est-il défini habituellement?
 - b. Quelle est la définition thermodynamique de ce coefficient γ ?
 - c. Cela conduit à ajouter un terme d'énergie de surface $4\pi\gamma r^2$ à l'expression de l'enthalpie libre du système G . Donner la nouvelle expression de G du système et représenter l'allure du graphe donnant les variations de G en fonction de r . Mettre en évidence un rayon r_c non nul qui rend G extrême. On exprimera r_c en fonction $g_l - g_s$, γ et v_d .

7. Sans apport d'énergie, quelle est l'évolution du système considéré au départ? On pourra étudier deux cas selon que $r > r_c$ ou $r < r_c$. En déduire qu'on peut aussi faire cesser la surfusion de l'eau par ajout de « germes » de glace solide.

8. On suppose que la pression P_0 est la pression atmosphérique et $T_0 = 255,15$ K soit -18°C . Pour cette température et cette pression $|g_s - g_l| = 22,0$ kJ.kg $^{-1}$, $v_s = 917$ kg.m $^{-3}$ et $\gamma = 2,20.10^{-2}$ N.m $^{-1}$. Calculer r_c et commentez cette valeur.

9. Expliquer alors qu'on peut sortir une bouteille d'eau liquide d'un congélateur où la température vaut -18°C à la pression atmosphérique et par une simple agitation, que l'eau de la bouteille se solidifie instantanément.