

TRAVAUX DIRIGÉS DE THERMODYNAMIQUE POUR L'AGRÉGATION

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](#).



Préambule : 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.

Nous y aborderons la thermodynamique par deux points de vue assez distincts. Parfois 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. D'autres exercices 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 (si possible efficacement). Nous aborderons, dans cet ordre :

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 photocopiés : Dans chaque TD les premiers exercices sont souvent les plus fondamentaux. Ils sont donc plus originaux, plus difficiles, mais aussi plus instructifs. Les exercices suivants sont généralement plus proches des exercices de prépa. Aussi, vous retrouverez dans la marge devant certaines questions différents symboles pour vous aiguiller :

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

Corrigé : Vous recevrez systématiquement, après chaque TD, le corrigé associé. Cela doit vous encourager à vous consacrer, avant et pendant le TD, à la recherche active et à la compréhension de ce qui se passe au tableau.

Bon courage et bon travail!

TD n°1 : Fonctions thermodynamiques et description des systèmes – Gaz parfait, gaz réels.

♡ Exercice 1 : Quelques définitions introductives.

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

★ Exercice 2 : Variables et fonctions thermodynamiques

La première question qui se pose lorsqu'on est confronté à un système thermodynamique c'est *comment le décrire* ? 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, etc. et des fonctions comme l'énergie interne, 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 y porter particulièrement 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 ? Voire indépendantes ? Cet exercice permet de fixer les idées sur cette question cruciale mais souvent passée sous silence.

- ♡ 1. Définir l'énergie interne d'un système. À 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 (en particulier même s'il est hors-équilibre) et constantes. On appelle ces grandeurs *variables d'état primitives*.

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

Dorénavant on étudie un problème complètement 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.

Parmi les grandeurs à disposition, une revêt une importance particulière : l'*entropie*¹. 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 fonctionnelle² 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. De l'expression de cette relation fondamentale et des variables d'état primitives ont doit pouvoir déduire les autres variables thermodynamiques usuelles : donner les expressions de la température T , la pression P et le potentiel chimique μ du système. Quelle(s) contrainte(s) s'impose(nt) éventuellement à leur signe ? Rappeler les unités usuellement associées à ces grandeurs.

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

1. On peut déjà affirmer que le rôle joué par l'entropie découle des enseignements de la physique statistique.

2. 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}

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

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

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. Rappeler la définition rigoureuse d'un thermostat. Par analogie avec cette notion 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 Schwartz³, 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 devez garder à l'esprit la méthode pour les établir.

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

8. Quels systèmes connaissez-vous qui vérifient $dU = C dT$ 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. Rappeler la définition de l'énergie libre F et écrire sa différentielle. Qu'advient-il du terme dS ? Commenter : à quel jeu de variables l'énergie libre est-elle associée ?

3. 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

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

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

$$X = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y, \dots}$$

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 fonction des variables (X, y, \dots) . Quelle est la grandeur conjuguée de X selon \tilde{f} ?

Retenez que **la transformation de Legendre, consistant à retrancher 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**⁴.

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) ?

12. Montrer par un argument d'extensivité que $G(T, P, n) = \mu n$. En déduire qu'il ne peut exister d'équivalent à la relation fondamentale fonction des variables intensives T , P et μ .

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. Il résulte que la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume) est homogène et notée n^* . 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 :

a. Rappeler sa définition et les hypothèses associées au modèle. Quelle est la valeur de la constante R ?

b. Comment ce modèle est-il apparu historiquement ?

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

♥ 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, au point (x, y, z) et à l'instant t , par la probabilité $\mathbb{P}_{x,y,z,t}(\vec{v})$.

a. Justifier à partir du modèle de gaz parfait que la probabilité peut se simplifier selon

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

b. Quelle est la quantité de mouvement $\delta_{\text{part}} \vec{p}$ communiquée à la paroi orthogonale à l'axe (Ox) par une particule ayant une vitesse $\vec{v} = v_x \vec{u}_x$ avant le rebond ?

c. Justifier que le nombre de particules de vitesse exactement \vec{v} entrant en contact avec un élément de surface dS de la paroi entre les instants t et $t + dt$ est

$$dN(\vec{v}) = n^* dS dt v \mathbb{P}(v).$$

En déduire l'expression de $\delta \vec{p}$, quantité de mouvement communiquée à la paroi dS entre t et $t + dt$ par l'ensemble des particules ayant une vitesse exactement \vec{v} .

d. En prenant finalement en compte l'ensemble des particules de vitesse \vec{v} quelconque et en notant $\Delta \vec{p}$ la variation totale de quantité de mouvement de la paroi, expliciter le lien entre la pression p , la densité particulaire n^* , la masse m d'une particule et la vitesse quadratique v_q définie par $v_q^2 = \langle v^2 \rangle$.

e. Comment généraliseriez-vous ce résultat à trois dimensions ?

★ 3. Une description plus réaliste consiste à considérer d'une part que les particules peuvent se déplacer dans n'importe quelle direction, et d'autre part que la distribution des vitesses est continue et 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, etc.

a. Le vecteur \vec{v} est paramétrisé en coordonnées sphériques par la donnée de son module v , et de deux angles θ et φ . 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 comme sur la figure ?? Justifier que l'on peut réécrire

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

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

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

c. Exprimer alors la pression cinétique dans cette configuration en fonction, là encore, de la masse d'une particule m , de la densité particulaire n^* 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 E_c par $E_c = 3Nk_B T/2$, 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 :

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

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 choisis 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) ?

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

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 . 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* :

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

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

3. 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. ★

4. 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 ?

5. 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 .

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