

## TD n°II : Les principes de la thermodynamique

### ♥ Exercice 6 : Transformations et 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. Idéalement, il s'agit de prévoir l'état final du système connaissant l'état initial, ou l'inverse, et de calculer les énergies échangées ou transformées pendant la transformation.

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 ? Citer des facteurs d'irréversibilité.

★ d. 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. Énoncer le « principe zéro » de la thermodynamique.

5. Énoncer le premier principe de la thermodynamique. Quelle est la version infinitésimale de ce principe, et à quelle(s) condition(s) peut-elle être écrite ?

6. Énoncer le second principe de la thermodynamique.

7. La thermodynamique est souvent complétée par un troisième principe. L'énoncer.<sup>6</sup>

6. 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 : Du postulat de la thermodynamique au second principe

**Remarque :** L'objet de cet exercice est de faire le lien entre le postulat de la thermodynamique et le second principe que l'on utilise habituellement. Il est donc présent dans ce TD essentiellement par souci de complétude afin de montrer que le postulat, seul, suffit. Le raisonnement mené est intéressant mais en rien crucial pour maîtriser la suite.

Les principes de la thermodynamiques sont généralement vus comme la base de la construction de toute cette branche de la physique (c'est en tout cas comme ça qu'elle est présentée en prépa). Cette vision n'est pas fautive mais c'est un point de vue que nous n'avons pas adopté dans le début de ce TD puisque nous avons affirmé qu'elle pouvait être entièrement fondée sur un postulat fondamental énoncé au TD n°1.

1. Rappeler l'énoncé du premier principe de la thermodynamique. Que nous apprend-t-il de plus que le postulat fondamental ? Dans la suite nous montrons que le second principe peut être démontré à partir du postulat fondamental.

2. Que nous apprend le postulat fondamental sur la variation d'entropie lors d'une transformation d'un système isolé ?

3. Dans le cas où un système isolé subit une transformation réversible, montrer que la variation d'entropie est nulle.

4. 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  $Q = \Delta U - W$ .

5. Intégrer en justifiant que c'est possible la différentielle de l'entropie du réservoir pour obtenir la variation macroscopique d'entropie  $\Delta S_r$ .

6. Que dire de l'univers { système + réservoir } ? Quel lien peut-on alors écrire entre  $\Delta U$  et  $\Delta U_r$  ?

7. Dédurre des deux questions précédentes que  $\Delta S_r = -Q/T_r$ .

8. En considérant l'univers, montrer que

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

9. Que devient cet énoncé si le système n'est pas au contact d'un réservoir d'énergie

mais subit une transformation monotherme ?

10. 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  $\int_{i \rightarrow f} dQ / T^{ext}$

11. Montrer qu'on aboutit au second principe de la thermodynamique.

12. Montrer que le troisième principe est lui aussi inclus dans l'énoncé du postulat fondamental.

### ★ Exercice 8 : Les lois de Laplace

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.

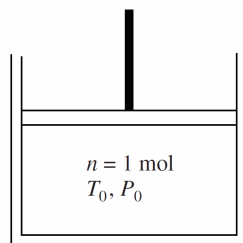


FIGURE 1 – Situation d'étude pour les lois de Laplace

♥ 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 gaz à un instant quelconque de la transformation. On introduira  $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m} = 1,4$ .

2. Exprimer alors la relation liant  $T_0, p_0, T_1, p_1$  et  $\gamma$ ; puis  $p_0, V_0, p_1, V_1$  et  $\gamma$  et enfin  $T_0, V_0, T_1, V_1$  et  $\gamma$ .

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 9 : Transformation polytropique. 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  $nR = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

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 détentes.

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'une 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 transfert thermique  $Q = \alpha W$ . Exprimer  $\alpha$  en fonction de  $k$  et  $\gamma$ .

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  $T_i = 285$  K.

- Déterminer la température finale  $T_f$  en supposant l'évolution adiabatique.
- Déterminer le transfert thermique reçu par le gaz pour une évolution isotherme.
- On mesure expérimentalement  $T_f = 362$  K. Déterminer la valeur de  $k$  compatible avec cette mesure. Que vaut alors le transfert thermique reçu par le gaz ?

### Exercice 10 : 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 ( $\Sigma$ ) 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 ( $\Sigma$ ),  $S$  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 :

$$\Delta(U + P_0V - T_0S) \leq 0$$

En déduire que la fonction  $G^* = U + P_0V - T_0S$  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 ( $\Sigma_d$ ) en équilibre avec le même milieu extérieur qui impose sa température  $T_0$  et sa pression  $P_0$ . Le système ( $\Sigma_d$ ) 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  $m$ .

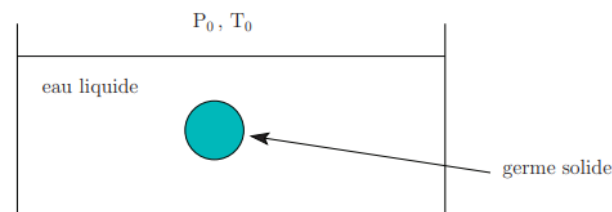


FIGURE 2 – Germe de glace dans de l'eau liquide

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 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 volumique 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  $\gamma$  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  $\gamma$  ?

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  $G$  extrémale. On exprimera  $r_c$  en fonction  $g_l - g_s$ ,  $\gamma$  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

$-18^{\circ}\text{C}$ . Pour cette température et cette pression  $|g_s - g_l| = 22,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $v_s = 917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $\gamma = 2,20\cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . 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  $-18^{\circ}\text{C}$  à la pression atmosphérique et par une simple agitation, que l'eau de la bouteille se solidifie instantanément.