

# Thermodynamique

## Introduction

### 1 Exemple de questions de cours

1. Définir l'échelle mésoscopique.
2. Définir les termes grandeurs intensives et grandeurs extensives.
3. Définir l'équilibre thermodynamique d'un système fermé.
4. Définir la vitesse quadratique moyenne, la température cinétique d'un gaz parfait monoatomique. Donner la relation entre les 2.
5. Établir l'expression de la pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique (on prendra un modèle simplifié que l'on précisera).
6. Donner l'équation d'état des gaz parfaits.
7. Définir l'énergie interne d'un système. Donner son expression pour un gaz parfait monoatomique.
8. Qu'appelle-t-on un diagramme d'Amagat (abscisses? ordonnées)? Que permet-il de mettre en évidence?
9. Qu'appelle-t-on une transformation isotherme? isochore? isobare? monotherme? monobare?
10. Présenter le modèle de Van der Waals pour un gaz.
11. Définir la capacité thermique à volume constant d'un système. Que vaut-elle pour un gaz parfait.
12. Définir les coefficients dilatation isobare et de compressibilité isotherme.
13. Qu'appelle-t-on phase condensée? Présenter le modèle de la phase condensée idéale.
14. Qu'appelle-t-on un corps pur? Présenter l'allure du diagramme  $p(T)$  d'un corps pur.
15. Définir la pression de vapeur saturante.
16. Donner l'allure du diagramme de Clapeyron d'un corps pur autour du changement d'état liquide vapeur.
17. Énoncer le théorème des moments.

### 2 Gonflage d'un pneu

On assimile l'air à un gaz parfait.

1. Un pneu sans chambre (de volume supposé constant) est gonflé à froid ( $T = 20.0^\circ\text{C}$ ) sous une pression de 2,10 bar. Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche une pression de 2,30 bar. Quelle est sa température  $T_f$ ?

Un pneu de volume  $V_1 = 50,0 \text{ L}$  est gonflé au moyen d'air comprimé contenu dans une bouteille de volume  $V_0 = 80,0 \text{ L}$  sous  $p_0 = 15,0 \text{ bar}$ . Prenons 1 bar comme valeur de pression initiale dans le pneu et  $p_p = 2,60 \text{ bar}$  sa pression finale.

2. Déterminer la pression  $p_1$  dans la bouteille à la fin du gonflage d'un pneu;
3. Déterminer le nombre de pneus que l'on peut ainsi gonfler à température constante.

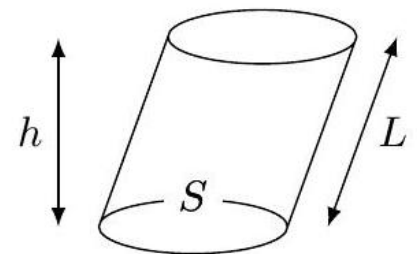
### 3 Pression cinétique de la pluie sur une vitre

On considère une fenêtre verticale de  $2 \text{ m}^2$  de surface. La pluie frappe la fenêtre de façon régulière selon un angle constant  $\alpha = 30^\circ$  par rapport à la verticale. Le nombre de goutte par unité de volume est de  $n^* = 600 \text{ gouttes/m}^3$ . Une goutte a toujours une vitesse de  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et une masse  $m = 0,1 \text{ g}$ .

On suppose que les gouttes rebondissent élastiquement sur la vitre, c'est-à-dire que le vecteur vitesse d'une goutte qui quitte la vitre est le symétrique par rapport à la vitre du vecteur vitesse d'une goutte qui tombe sur la vitre.

1. Combien de gouttes rebondissent sur la fenêtre pendant la durée  $\tau = 1 \text{ s}$ ?
2. Déterminer la pression créée par ces gouttes sur la vitre.

Indication : Le volume d'un cylindre oblique est égal au produit de l'aire  $S$  de sa base et de sa hauteur  $h$ .



## 4 Équilibre diphasé dans une chaudière

Une chaudière est constituée d'un cylindre vertical de section  $S$  et de hauteur  $L$ , contenant de l'eau de masse molaire  $M$  sous forme liquide, de masse volumique  $\rho$  et supposée incompressible ainsi que de la vapeur d'eau. Initialement, l'ensemble est à l'équilibre à  $100^\circ\text{C}$  et le liquide atteint alors une hauteur  $h$ . On porte l'ensemble à  $200^\circ\text{C}$ .

1. Le niveau initial de liquide est  $h = 10 \text{ cm}$ . En supposant qu'il reste du liquide à la fin, calculer la baisse  $x$  de niveau sachant que pour le domaine de température dans lequel la transformation est réalisée, la pression de vapeur saturante suit la loi empirique de Duperray  $p_{\text{sat}} = \left(\frac{T(^{\circ}\text{C})}{100}\right)^4$  en bar.
2. Déterminer l'état final lorsque le niveau initial de liquide est  $h = 5,0 \text{ mm}$ .

Données :  $M = 18 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $L = 1,0 \text{ m}$ .

## 5 Travail reçu le long d'un chemin donné

Un système constitué de  $n$  moles de gaz parfait subit une transformation d'un état initial A ( $p_1 = 4,0 \text{ bars}$ ,  $V_1 = 10 \text{ L}$ ,  $T_1 = 600 \text{ K}$ ) vers un état final B ( $p_2 = 1,0 \text{ bar}$ ,  $V_2 = 20 \text{ L}$ ,  $T_2$ ).

1. Déterminer  $T_2$ .
2. Cette transformation est constituée de deux étapes : une transformation isobare de A vers C puis une transformation isochore de C vers B. Déterminer le travail  $W_{A \rightarrow B}$ .
3. On considère un autre chemin : une transformation isochore de A vers D puis une transformation isobare de D vers B. Déterminer le travail  $W_{A \rightarrow B}$ .

## 6 Des voiliers dans l'espace

La pression de radiation (auss appelée pression de rayonnement) est la pression exercée sur une surface exposée à un rayonnement électromagnétique. Elle a pour origine le transfert d'impulsion du photon lors de sa réflexion sur un corps. Des applications sont envisageables, comme la voile solaire qui pourrait dans un avenir plus ou moins proche remplacer la plupart des propulseurs spatiaux. On adopte ici une modélisation corpusculaire du rayonnement en assimilant le rayonnement émis par le Soleil à une assemblée de photons de fréquence  $\nu$  se déplaçant tous à la vitesse  $c$  selon l'axe  $\vec{u}_x$ . On note  $n^*$  la densité volumique de photons constituant le rayonnement incident.

1. Rappeler l'énergie d'un photon de fréquence  $\nu$ , puis sa quantité de mouvement.
2. Soit  $J = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Wm}^{-2}$  la puissance surfacique de rayonnement reçue au niveau de la voile solaire. Préciser la relation existant entre  $n^*$ ,  $J$ ,  $h$ ,  $c$  et  $\nu$ .

On modélise la réflexion en considérant que chaque photon incident arrivant sur la voile subit un choc élastique et possède après ce dernier une quantité de mouvement opposée.

3. Déterminer la variation de quantité de mouvement d'un photon au moment du choc sur la voile. En déduire la variation de quantité de mouvement de l'ensemble des photons heurtant une surface élémentaire  $dS$  pendant un intervalle de temps  $dt$ .
4. Déterminer alors la valeur moyenne de la force exercée par les photons sur une surface élémentaire  $dS$ . En déduire l'expression de la pression de radiation en fonction de  $J$  notamment. Faire l'application numérique.
5. Que dire de cette pression si la voile possédait un albédo nul ?

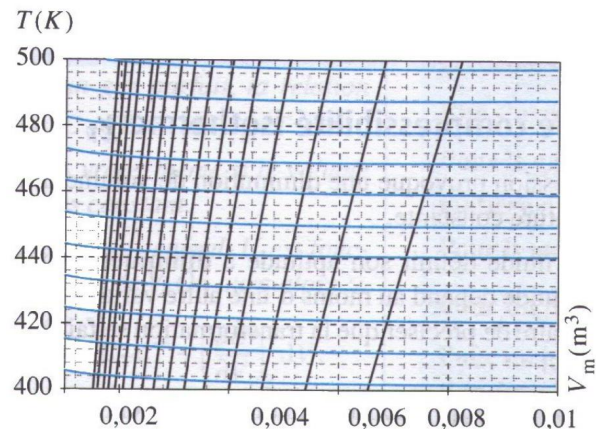
Dans sa nouvelle Le vent venu du soleil, Arthur C. Clarke imagine des courses de voiliers solaires de dimension impressionnante : 5 millions de mètres carrés de voile !

6. Déterminer la force totale subit par un de ces voiliers.

## 7 Détermination des coefficients $C_V$ , $\alpha$ et $\chi_T$ de la vapeur d'eau

Le diagramme ci-contre représente les isobares et les courbes d'énergie interne constante (isoénergétique) pour une mole de vapeur d'eau. Les isobares sont séparées de 1bar et varient de 5bar à 20bar. Les courbes isoénergétiques sont séparées de 250J.

1. Préciser la famille de courbes correspondants aux isobares et aux isoénergétiques.
2. Dédire de ces courbes la valeurs de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , le coefficient de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  et le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  pour  $T = 450 \text{ K}$ ,  $V_m = 5 \text{ L}$  et  $T = 450 \text{ K}$ ,  $V_m = 2 \text{ L}$



## 8 Tables thermodynamique et équation d'état

Le tableau ci-dessous donne, avec trois chiffres significatifs exacts, le volume molaire  $V_m$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et l'énergie interne molaire  $U_m$  (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de la vapeur d'eau à la température  $T = 500^\circ\text{C}$  pour différentes valeur de la pression  $p$  (en bars). On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$p$ (en bar)	1	10	20	40	70	100
$V_m$ (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-4}$
$U_m$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	56.33	56.23	56.08	55.77	55.47	54.78

1. Justifier sans calcul que la vapeur d'eau ne se comporte pas comme un gaz parfait.

On se propose d'adopter le modèle de Van der Waals pour lequel on a :

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT \text{ et } U_m = U_{\text{GP}}(T) - \frac{a}{V_m}$$

2. Calculer la constante  $a$  en utilisant les énergies internes des états à  $p = 1 \text{ bar}$  et  $p = 100 \text{ bar}$ .
3. Calculer la constante  $b$  en utilisant l'équation d'état à  $p = 100 \text{ bar}$ .
4. Quelle valeur obtient-on alors pour  $U_m$  à  $p = 40 \text{ bar}$  ?
5. Calculer alors la température  $T$  en utilisant l'équation d'état.
6. Conclure sur la validité du modèle.

## 9 Modélisation d'une phase condensée réelle

Un kilogramme d'eau liquide possède à la température  $T_0 = 293 \text{ K}$  et à la pression  $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$  le volume  $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . L'eau possède dans ces conditions un coefficient de dilatation isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

et un coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

1. En se plaçant à pression constante, déduire de l'expression du coefficient  $\alpha$  une équation différentielle vérifiée par  $V$ , puis l'intégrer. La pression ayant été préalablement fixée, on gardera en mémoire que la constante d'intégration apparaissant usuellement dans ce genre d'équation différentielle dépend forcément du choix de cette pression  $p$ . On la notera donc  $A(p)$ .
2. Réinjecter l'expression précédente dans le coefficient  $\chi_T$ . Montrer que

$$V(T, p) = V_0 \exp(\alpha(T - T_0) - \chi_T(p - p_0))$$

3. Calculer le volume massique de l'eau liquide à  $T_0 = 293$  K sous  $p = 10$  bar.
4. Calculer le volume massique de l'eau liquide à  $T = 373$  K sous  $p_0 = 1$  bar.
5. On chauffe une bouteille en acier de volume  $V_0$  constant contenant 1 kg d'eau liquide à  $T = 373$  K. Quelle est alors la pression ?

## 10 Modélisation d'un gaz réel

Le dihydrogène, dans le domaine des pressions peu élevées, peut se modéliser comme un gaz de Joule, d'équation d'état  $p(V - nb) = nRT$ , où  $b$  est une constante positive.

1. Donner le sens physique de  $b$ .
2. Quelles sont les isothermes en diagramme d'Amagat ( $p$  en abscisse,  $pV$  en ordonnée) ? Conclure sur la compressibilité du dihydrogène comparée à celle du gaz parfait.
3. Comparer l'équation d'état de Joule à celle de Van der Waals (voir Ex3). Que peut-on en conclure sur l'énergie interne pour le dihydrogène ?
4. Calculer les coefficients thermoélastiques  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  et  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  du gaz de Joule. Les comparer à ceux d'un gaz parfait.

# Premier principe et applications

## 11 Exemples de questions de cours

1. Définir le travail des forces de pression. De quelle pression s'agit-il ? Que vaut-il pour une transformation isochore ? pour une transformation avec équilibre mécanique interne à tout instant ? pour une transformation monobare ? isobare ?
2. Qu'appelle-t-on un diagramme de Watt ? Qu'y représente-t-on ? Que dire du signe du travail d'une transformation représenté dessus ?
3. Définir une transformation monobare, isobare, monotherme, isotherme, adiabatique, isochore.
4. Définir la notion de thermostat.
5. Énoncer le premier principe de la thermodynamique.
6. Définir l'enthalpie d'un système. Énoncer le premier principe pour un système subissant une transformation monobare.
7. Définir les capacités thermiques à pression constant, à volume constant.
8. Énoncer les relations de Mayer.
9. Définir l'enthalpie massique de changement de phase d'un système.
10. Présenter la méthode pour résoudre un exercice de calorimétrie.

## 12 Température finale et transfert thermique

Soit deux blocs de masse  $m$  supposés indilatables, de capacité thermique massique  $c$  et isolés du milieu extérieur. Les solides sont initialement aux températures  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 50^\circ\text{C}$ .

1. Déterminer la température finale du système.
2. Détailler les échanges d'énergie.
3. Reprendre la question 1 pour des blocs de capacité thermique massique  $c_1$  et  $c_2$  (on se limitera à l'expression littérale).

## 13 Bilan d'énergie sur différents chemins

On étudie une détente de  $n$  moles d'un gaz parfait d'un état  $A(3p_0, V_0)$  à un état  $B(p_0, 3V_0)$ . On considère plusieurs chemins possibles.

- Chemin 1 : refroidissement isochore de  $A$  à  $A_1(p_0, V_0)$  puis détente isobare de  $A_1$  à  $B$ .
  - Chemin 2 : détente isobare de  $A$  à  $A_2(3p_0, 3V_0)$  puis refroidissement isochore de  $A_2$  à  $B$ .
  - Chemin 3 : détente isotherme de  $A$  à  $B$ .
1. Quelle est la variation d'énergie du gaz lors de ces transformations ?
  2. Pour quel chemin le transfert thermique est-il le plus faible ?
  3. Calculer le travail et la chaleur reçue pour chaque transformation. Sachant que  $p_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Pa,  $V_0 = 5,0$  L et  $C_v = \frac{5}{2}nR$ .

## 14 Coefficient adiabatique

1. Rappeler la relation de Mayer et la définition du coefficient adiabatique  $\gamma$ .
2. Déterminer la valeur du coefficient adiabatique pour un gaz parfait monoatomique et diatomique.

## 15 Ordres de grandeurs énergétiques

Pour l'eau liquide, on donne les valeurs suivantes :

- masse molaire  $M \simeq 2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- capacité thermique massique  $c = 4 \cdot 10^3 \text{ J}^\text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- volume massique  $v = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Comparer la variation d'enthalpie molaire et la variation du terme  $pV_m$  pour une variation de température  $\Delta T = 100$  K et de pression  $\Delta p = 10$  bar

## 16 Mélange de glace et de vapeur d'eau

Dans un récipient calorifugé, on met en contact  $m_g = 25$  g de glace à  $t_g = 0^\circ\text{C}$  et  $m_v = 10$  g de vapeur d'eau à  $t_v = 100^\circ\text{C}$ . Quelles sont la composition et la température à l'équilibre ?

Données numériques : enthalpie de vaporisation de l'eau :  $l_v = 2260$  J  $\text{g}^{-1}$ ; enthalpie de fusion de l'eau :  $l_f = 334$  J  $\text{g}^{-1}$ ; capacité thermique massique de l'eau :  $c = 4.2$  J  $\text{g}^{-1}$   $\text{K}^{-1}$ .

## 17 Mélange de glace et d'eau liquide

On dispose d'un calorimètre, de capacité thermique  $C$  négligeable, contenant une masse  $M$  d'eau liquide de capacité thermique massique  $c_l$  à la température  $\theta_0$ . On ajoute une quantité  $m$  de glace, de capacité thermique massique  $c_s$  à la température  $\theta_1$ .

Déterminer la composition de l'état final dans les deux cas suivant :  $m = 10$  g et  $m = 300$  g

Données :

—  $c_s = 2,1$  kJ.kg $^{-1}$  . K $^{-1}$

—  $c_l = 4,2$  kJ.kg $^{-1}$  . K $^{-1}$

— Enthalpie massique de changement de phase  $l_F = 336$  kJ.kg $^{-1}$ ,

—  $\theta_0 = 10^\circ\text{C}$  et  $\theta_1 = -5^\circ\text{C}$

—  $M = 50$  g

## 18 Échanges thermiques dans un calorimètre

Un calorimètre de capacité calorifique  $C_{\text{cal}} = 209$  J.K $^{-1}$  contient une masse d'eau  $m = 300$  g à la température  $\theta = 18^\circ\text{C}$  en équilibre thermique avec le vase intérieur. On introduit alors les masses :  $m_1 = 50$  g de cuivre à  $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$ ,  $m_2 = 30$  g de plomb à  $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$  et  $m_3 = 80$  g de fer à  $\theta_3 = 50^\circ\text{C}$ .

Quelle est la température finale  $\theta_f$  d'équilibre (en degrés Celsius et en Kelvin) ?

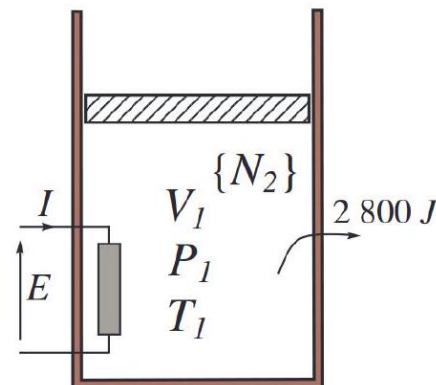
Données :  $c_{Pb} = 129$  J.K $^{-1}$  . kg $^{-1}$ ,  $c_{Cu} = 385$  J.K $^{-1}$  . kg $^{-1}$ ,  $c_{Fe} = 452$  J.K $^{-1}$  . kg $^{-1}$ ,  $c_{eau} = 4185$  J.K $^{-1}$  . kg $^{-1}$

## 19 Chauffage d'un gaz à l'aide d'un élément électrique

Soit un système piston-cylindre contenant  $V_1 = 0,5$  m $^3$  d'azote à  $p_1 = 400$  kPa et à  $\theta_1 = 27^\circ\text{C}$ . L'élément chauffant électrique est allumé, et un courant  $I = 2$  A y circule pendant  $\tau = 5$  min sous la tension  $E = 120$  V. L'azote se détend de manière isobare. Au cours de cette transformation, l'ensemble { gaz, cylindre, élément chauffant } cède à l'extérieur un transfert thermique  $Q_{\text{ext}} = 2800$  J.

Déterminer la température finale  $T_2$  de l'azote.

Données :  $M(N_2)$  est supposée connue; capacité thermique massique à pression constante du diazote :  $c_P = 1,039$  kJ.K $^{-1}$  . kg $^{-1}$ .



## 20 Calculs de travaux et de transferts thermiques

On considère trois moles de dioxygène, gaz supposé parfait, qu'on peut faire passer, de manière à conserver l'équilibre thermodynamique interne à tout instant, de l'état initial  $A(p_A, V_A, T_A)$  à l'état final  $B(p_B, V_B, T_B)$ , par trois transformations distinctes :

- transformation  $A1B$  isotherme,
- transformation  $A2B$  représentée par une droite dans le diagramme  $(p, V)$ ,
- transformation  $A3B$  composée d'une transformation à volume constant, suivie d'une transformation à pression constante.

On donne  $p_B = 3p_A$ ,  $T_A = 300$  K,  $R = 8,31$  J . mol $^{-1}$  . K $^{-1}$ .

1. Représenter les trois transformations dans le diagramme  $(p, V)$ .
2. Déterminer la température  $T_B$  et le volume  $V_B$ .
3. Calculer les travaux reçus par le système, pour ces trois transformations. Commenter.
4. Calculer les transferts thermiques reçus par le système, pour ces trois transformations.

## 21 Échauffement d'une bille en mouvement dans l'air

Une bille métallique, de capacité thermique massique  $c$  (supposée constante), est lancée vers le haut avec une vitesse  $\vec{v}_0$ , dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$  supposé uniforme. Elle atteint une altitude  $h$ , puis redescend.

- Déterminer l'altitude maximale  $h_0$  que peut atteindre la bille si on néglige les forces de frottement fluide entre l'air et la bille. Exprimer  $h_0$  en fonction de  $v_0$  et  $g$ .
- On constate que l'altitude  $h$  est inférieure à  $h_0$ , à cause des forces de frottement. Calculer la variation de température  $\Delta T$  de cette bille entre l'instant où elle est lancée et l'instant où elle atteint son point le plus haut en supposant que :
  - l'on néglige toute variation de volume de la bille ;
  - l'air ambiant reste macroscopiquement au repos ;
  - le travail des forces de frottement se dissipe pour moitié dans l'air ambiant et pour moitié dans la bille.

Exprimer  $\Delta T$  en fonction de  $h_0, h, g$  et  $c$ .

- Calculer  $h_0$  puis  $\Delta T$ .

Données :  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ;  $c = 0,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ;  $v_0 = 10 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $h = 5 \text{ m}$ .

## 22 Comment sucrer son café ?

On dispose d'une tasse de café à  $50^\circ\text{C}$ . On désire y rajouter un morceau de sucre à  $20^\circ\text{C}$ . On voudrait cependant, qu'après ajout du sucre, le café soit toujours à  $50^\circ\text{C}$ .

- À quelle température doit-on chauffer le café avant ajout du sucre, pour l'obtenir effectivement à  $50^\circ\text{C}$  après ?
- À quelle vitesse doit-on jeter le sucre dans le café pour l'obtenir effectivement à  $50^\circ\text{C}$  après ?

Données : les capacités thermiques massiques sont

$$-c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$-c_{\text{sucre}} = 1,4 \text{ kJ.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 23 Consommation et coût électrique d'une assiette de pâtes

On désire faire cuire des pâtes. Pour cela, on remplit une casserole d'un litre d'eau froide, à température  $\theta = 10^\circ\text{C}$ . On la fait chauffer jusqu'à ébullition allumant la plaque à pleine puissance ( $\mathcal{P} = 2000 \text{ W}$ ). On rajoute ensuite les pâtes, qu'on laisse cuire pendant 11 minutes à puissance réduite ( $\mathcal{P}' = 500 \text{ W}$ ).

- En supposant qu'il n'y a pas de perte de chaleur, calculer l'énergie consommée pour faire cuire les pâtes.
- Le prix du kilowattheure, hors abonnement, est de 13 centimes d'euros. En déduire le coût de la cuisson des pâtes.

On tient désormais compte des pertes thermiques. La puissance thermique perdue est proportionnelle à la différence de température entre la casserole et l'extérieur  $\mathcal{P}_{\text{th}} = k(T - T_{\text{ext}})$  avec  $T_{\text{ext}} = 20^\circ\text{C}$  et  $k = 1 \text{ W.K}^{-1}$ .

- Reprendre les questions précédentes.

# Second principe et applications

## 24 Exemples de questions de cours

- Rappeler les définitions d'équilibre thermodynamique, d'équilibre thermodynamique interne à tout instant.
- Définir la notion de transformation réversible. Quelles sont les conditions nécessaires pour obtenir une transformation réversible. Quelles sont les conditions suffisantes pour obtenir une transformation irréversible (sources d'irréversibilité).
- Énoncer le second principe de la thermodynamique.
- Définir les température et pression thermodynamiques. Donner les deux premières identités thermodynamiques.
- Définir la notion de thermostat ou source idéale de chaleur.
- Définir l'entropie élémentaire reçue/échangée.
- Présenter le diagramme TS.
- Définir l'entropie massique de changement de phase. Donner son expression en fonction de la chaleur latente (en enthalpie massique de changement de phase).
- Énoncer les lois de Laplace. Présenter les 4 hypothèses permettant de les utiliser.

## 25 Variation d'entropie du Gaz Parfait

En utilisant l'expression de la variation d'entropie, l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait et la loi des gaz parfait pour une évolution quasi-statique montrer que :  $\Delta S = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ . En déduire l'expression de la fonction entropie pour un gaz parfait.

## 26 Reformulation de l'entropie du Gaz Parfait

Utiliser la relation de Mayer ( $C_v + nR = C_p$ ) et la loi des gaz parfaits ( $pV/T = p_0V_0/T_0$ ) pour réexprimer l'entropie du gaz parfait en fonction d'autres variables thermodynamiques :  $S(T, p)$  et  $S(p, V)$ .

En utilisant l'expression  $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ , compactez les différentes expressions de l'entropie du Gaz Parfait  $S(T, V)$ ,  $S(T, p)$  et  $S(p, V)$ .

## 27 Variation d'entropie d'une phase incompressible et indilatable

En utilisant l'expression de la variation d'entropie, l'expression du premier principe et l'hypothèse d'une phase condensé incompressible et indilatable montrer que :  $\Delta S = mc \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$ .

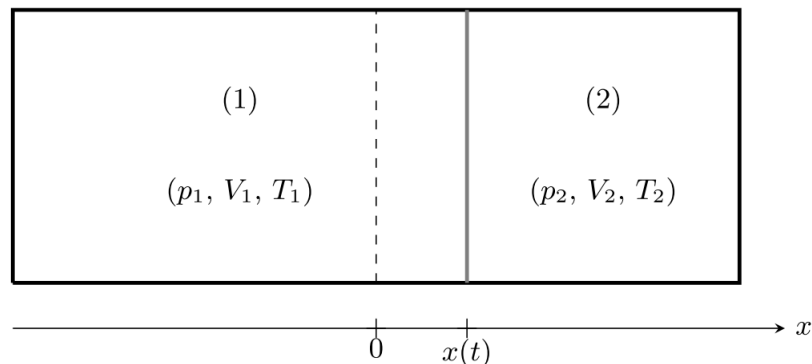
## 28 Variation d'entropie d'un thermostat

On considère une phase incompressible et indilatable de masse  $m$  et de capacité thermique massique  $c$  évoluant d'un état initial de température  $T_1$  vers un état final de température  $T_2$ .

1. Exprimer  $T_2$  en fonction des données et du transfert thermique  $Q$  reçu par le système.
2. Exprimer la variation d'entropie du système au cours de cette transformation en fonction de  $Q, T_1, m$  et  $c$ .
3. Dans le cas où la phase incompressible et indilatable est infiniment grande ( $m \rightarrow +\infty$ ) que deviennent la température  $T_2$  et la variation d'entropie du système ? Que modélise ce système ?

Indication : On rappelle que  $\ln(1+x) \sim x$  pour  $|x| \ll 1$ .

## 29 Application de la loi de Laplace



Un cylindre calorifugé de section  $S$  et de longueur  $2L$  est séparé en deux compartiments par un piston calorifugé de masse  $m$  pouvant se déplacer sans frottements. À l'équilibre, chaque compartiment contient un gaz considéré comme parfait à la température  $T_0$ , pression  $p_0$  et le piston est situé en  $x = 0$ . A l'instant  $t = 0$  on écarte le piston en  $x = b$  et on le lâche sans vitesse initiale.

1. Prévoir qualitativement l'évolution du système.
2. Établir l'équation différentielle vérifiée par  $x(t)$ .
3. Dans le cas où  $b \ll L$  résoudre l'équation différentielle et décrire le mouvement. Rappelons que  $(1+\epsilon)^\alpha \sim 1 + \alpha\epsilon$  pour  $|\epsilon| \ll 1$ .



## 30 Variation d'entropie lors d'un changement de phase

Dans une enceinte calorifugée déformable, on place une masse  $m_1 = 500$  g d'eau liquide de température  $T_1 = 15,0^\circ\text{C}$  et une masse  $m_2 = 150$  g de glace de température  $T_2 = -5,00^\circ\text{C}$ . La capacité thermique massique de l'eau liquide est  $c_l = 4,18$   $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$  et celle de la glace  $c_s = 2,06$   $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ . L'enthalpie massique de fusion de l'eau est  $L_{fus} = 330$   $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  et la température de fusion  $T_{fus} = 273$   $\text{K} = 0,00^\circ\text{C}$ . Dans le chapitre précédent on a montré que l'état final est constitué d'un mélange glace/eau liquide à la température  $T_{fus}$  où une masse  $x = 90,3$  g de glace a fondue.

Quelle est la variation d'entropie  $\Delta S$  du système { glace + eau liquide } ?

## 31 Tracé d'un diagramme entropique

Une mole de gaz parfait, de coefficient  $\gamma$  constant, subit un cycle de transformation, composé d'une compression isotherme, d'un chauffage isobare, d'une détente adiabatique réversible et d'un refroidissement isochore.

1. Représenter ce cycle dans le diagramme de Watt ( $P, V$ ).
2. Représenter ce cycle dans le diagramme entropique ( $T, S$ ). Comparer les aires des deux cycles.

## 32 Transformation isochore d'un gaz parfait

On enferme une mole de gaz parfait de capacités thermiques constantes ( $\gamma = cste$ ) dans une enceinte diathermane de volume constant, dans l'état initial ( $p_I, V_I, T_I$ ). On place l'enceinte en contact thermique avec une source à la température  $T_S$ .

1. Déterminer les paramètres d'état  $p_F, V_F, T_F$  à l'état final.
2. Calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par le gaz au cours de la transformation.
3. Déterminer la variation d'entropie de l'ensemble gaz-source au cours de l'évolution. Ainsi qu'en l'entropie créée dans chacun des sous systèmes (le gaz d'un côté et la source de l'autre).

## 33 Contact thermique entre deux systèmes

On met en contact thermique une masse  $m_1 = 200$  g de cuivre, de capacité thermique massique  $c_1$ , initialement à la température  $T_1 = 500$  K et une masse  $m_2 = 400$  g de fer, de capacité thermique massique  $c_2$ , initialement à la température  $T_2 = 300$  K. Le système constitué des 2 solides est supposé être isolé.

1. Sachant que la capacité thermique molaire des 2 solides est  $C_m = 3R$ , déterminer  $c_1$  et  $c_2$ .
2. Calculer la température finale des 2 solides.
3. Calculer la variation d'entropie du système constitué des 2 solides. Discuter du caractère réversible de cette transformation.

Données :  $M(\text{Fe}) = 55,8$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cu}) = 63,5$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 34 Entropie de mélange

Considérons un cylindre parfaitement isolé, séparé en deux compartiments de volume  $V_0$ , par une paroi escamotable. Initialement, chaque compartiment contient un gaz parfait à la même température  $T_0$ . Supposons que l'un renferme de l'hélium ( $n_1$  mol,  $C_{V,m1} = 3R/2$  à la pression  $p_1$ ) et l'autre du dihydrogène ( $n_2$  mol,  $C_{V,m2} = 5R/2$  à la pression  $p_2$ ).

Supprimons la paroi escamotable ; on atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par :  $V_F = 2V_0, p_F$  et  $T_F$ , les deux gaz, par diffusion, constituant un gaz parfait unique.

1. Calculer  $p_F$  et  $T_F$
2. Effectuer un bilan entropique pour cette transformation.

## 35 Système Glace/Eau liquide dans un calorimètre

Dans un vase parfaitement calorifugé de capacité thermique  $C = 120$   $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ , on verse  $m_1 = 200$  g d'eau de capacité thermique massique  $c_e = 4200$   $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La température d'équilibre s'établit  $\theta_1 = 18^\circ\text{C}$ .

On y introduit alors un cube de glace de masse  $m_2 = 72$  g pris initialement à la température  $\theta_2 = -10^\circ\text{C}$  et on agite jusqu'à obtention d'un nouvel équilibre thermique.

La capacité thermique massique de la glace est  $c_g = 2090 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ; et la chaleur latente de fusion est, à  $0^\circ\text{C}$  et sous la pression atmosphérique normale :  $l_f = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

- Déterminer, lorsque l'équilibre est atteint, la température finale  $T_f$  et faire un bilan glace/eau.
- Calculer (littéralement et numériquement) la variation d'entropie, pour le système { eau liquide + glace + calorimètre }, consécutive à l'introduction de la glace.

## 36 Détente de Joule Gay-Lussac de la vapeur d'eau

On réalise une détente de Joule-Gay Lussac dans un récipient calorifugé constitué de 2 compartiments de volumes respectifs  $V_1$  et  $V_2 - V_1$ , reliés par un tube muni d'un robinet.

Initialement, une mole de vapeur d'eau est contenue dans le récipient de gauche dans l'état  $E_1$  ( $p_1 = 100\text{bar}$ ;  $T_1 = 773 \text{ K}$  ;  $V_1 = 0,590 \text{ L}$ ;  $U_1 = 54,78 \text{ kJ}$ ;  $S_1 = 6,594 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  ) et le compartiment de droite est vide.

On ouvre le robinet  $R$ , la vapeur d'eau se détend et on atteint un état d'équilibre  $E_2$  où la vapeur d'eau occupe le volume total  $V_2$ . On mesure alors  $T_2 = 753 \text{ K}$

- La vapeur d'eau peut-elle être assimilée à un gaz parfait lors de la détente ?
- Déterminer les caractéristiques  $p_2, V_2, U_2$  et  $S_2$  de l'état  $E_2$  en utilisant l'extrait des tables de la vapeur d'eau correspondant à une mole de vapeur d'eau à la température  $T_2 = 753 \text{ K}$ .

$P$ en bar	40	46	52	58	64	70
$V$ en L	1,51	1,31	1,15	1,02	0,92	0,84
$U$ en kJ	55,14	55,04	54,91	54,80	54,70	54,59
$S$ en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	6,963	6,890	6,825	6,766	6,712	6,662

- Calculer l'entropie créée au cours de l'évolution et commenter.
- Comparer ces résultats avec ceux obtenus lorsque la vapeur d'eau peut-être assimilée à un gaz parfait en admettant que  $V_2$  est le même que celui déterminé à la question 2. Commenter.

## 37 Gaz chauffé par une résistance

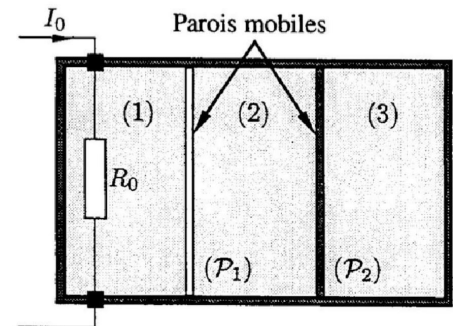
Un récipient à parois rigides et calorifugées est divisé en trois compartiments étanches par deux cloisons mobiles ( $P_1$ ) et ( $P_2$ ) pouvant se déplacer sans frottement. La cloison ( $P_1$ ) est diathermane tandis que la cloison ( $P_2$ ) est calorifugée. Les compartiments (1), (2) et (3) contiennent chacun une mole d'un gaz parfait diatomique.

Un générateur électrique fournit de l'énergie au gaz par l'intermédiaire d'un résistor de résistance  $R_0$ , de capacité thermique négligeable, parcouru par un courant constant  $I_0$  pendant une durée  $\tau$ .

Dans l'état initial, les gaz sont à la même température  $T_0$  et à la même pression  $p_0$ . Ils occupent alors chacun le même volume  $V_0$ . On désigne par  $R$  la constante des gaz parfaits et par  $\gamma = c_P/c_V$  le rapport des capacités thermiques massiques à pression constante  $c_P$  et à volume constant  $c_V$ . On fait passer un courant suffisamment faible pour que le système évolue lentement. On arrête le chauffage lorsque la température du compartiment (3)  $T_{3f} = aT_0$  avec  $a > 1$ .

- Calculer la pression finale  $p_f$  en fonction de  $p_0, a$  et  $\gamma$ .
- Calculer le volume  $V_{3f}$  du gaz dans le compartiment (3) en fonction de  $V_0, a$  et  $\gamma$ .
- Exprimer le volume final  $V_{1f}$  du gaz dans le compartiment (1) en fonction de  $V_0, a$  et  $\gamma$ .
- En déduire la température finale  $T_{1f}$  du gaz dans le compartiment (1) en fonction de  $T_0, a$  et  $\gamma$ .
- Calculer le travail  $W_g$  fourni par le générateur en fonction de  $T_{1f}, T_{3f}, T_0, R$  et  $\gamma$ .
- Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système constitué par l'ensemble des gaz dans les trois compartiments en fonction de  $T_{1f}, V_{1f}, T_0, V_0, R$  et  $\gamma$
- Calculer l'entropie totale  $S_P$  produite dans le système constitué par l'ensemble des gaz et du résistor. Que peut-on dire de la transformation ?

On rappelle que l'entropie d'un gaz parfait peut s'écrire :  $S(T, V) = nR \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right]$ .



## 38 Différence entre une transformation adiabatique réversible et adiabatique brutale

Une mole de gaz parfait, de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{V\text{m}} = \frac{5}{2}R$ , est contenue dans un cylindre vertical calorifugé comportant un piston mobile calorifugé, de section  $S = 0,01 \text{ m}^2$  et de masse négligeable, en contact avec une atmosphère extérieure à pression constante  $p_0 = 1 \text{ bar}$ . Initialement, le gaz est à l'équilibre et sa température vaut  $T_0 = 300 \text{ K}$ . On donne  $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ , et le coefficient de Laplace de l'air  $\gamma = 1,4$ .

1. On pose sur le piston une masse  $M = 102 \text{ kg}$  et on laisse le système évoluer. Déterminer sa pression  $p_1$  et sa température  $T_1$  dans le nouvel état d'équilibre (1).
2. L'état d'équilibre (1) étant atteint, on supprime la masse  $M$  et on laisse le système évoluer. Déterminer sa pression  $p_2$  et sa température  $T_2$  dans le nouvel état d'équilibre (2). Commenter.
3. On se replace à l'état initial. Cette fois-ci, on ajoute progressivement des petites masses jusqu'à atteindre une masse  $M$  de  $102 \text{ kg}$ . La transformation est alors réversible. Déterminer sa pression  $p_3$  et sa température  $T_3$  dans le nouvel état d'équilibre (3). Comparer ces valeurs à celles de la question 1.
4. On retire progressivement les masses. Déterminer sa pression  $p_4$  et sa température  $T_4$  dans le nouvel état d'équilibre (4). Conclure.
5. Pour les deux transformations (lente et rapide), calculer la variation d'entropie. En déduire l'entropie créée. Conclure. On rappelle que l'entropie d'un gaz parfait peut s'écrire :

$$S = nR \left[ \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] = nR \left[ \frac{1}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right] = nR \left[ \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) + \gamma \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right]$$