

TRAVAUX DIRIGÉS DE  
THERMODYNAMIQUE POUR  
L'AGRÉGATION  
**Énoncés**

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) et constituent un vaste ensemble de titres possibles pour les leçons de physique. Des cinq séances de TD, les trois premières 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 : parfois, d'un point de vue très fondamental pour comprendre d'où vient la thermo, comment elle est rigoureusement construite. 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 vous devez savoir résoudre efficacement.

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.

*Déroulement des séances* : Par souci d'efficacité les séances seront pleinement consacrées à la correction des exercices et **vous n'aurez pas en classe de temps consacré à la recherche**. De plus, en vue de vous préparer aux épreuves orales du concours, chacun d'entre vous sera amené à passer au moins une fois au tableau pour corriger un des exercices. Pour vous éviter la mauvaise surprise (et la perte de temps) d'avoir à corriger un exercice que vous n'auriez pas préparé je vous ai réparti selon les pools suivants :

| Pool n°1         | Pool n°2       | Pool n°3         | Pool n°4        |
|------------------|----------------|------------------|-----------------|
| Q. Berrahal 11a  | L. Bucher 4a   | T. Le Bret 11b   | D. Moulin 2b    |
| R. Bonnemort 1a  | J. Corjon 1b   | R. Leriche 9a    | T. Poulain 11c  |
| M. Bouillard 10a | B. Chelli 9b   | L. Chibani 3a    | E. Touze 8b     |
| M. Chapon 4b     | X. Dumoulin 8a | E. Mestre 2a     | C. Meridja 6a   |
| L. Dufour 7b     | A. Hammond 3b  | R. Metzdorff 10b | P.-E. Nielen 5b |
| G. Gouraud 5a    | N. Vaudry 7a   | R. Wild 6b       |                 |

Chaque semaine je vous distribuerai la partie du document sur laquelle nous travaillerons pendant la séance suivante et chaque exercice sera confié à un pool. Le jour-J, je choisirai un des membres dudit pool pour corriger l'exercice au tableau. Ainsi, chaque semaine, chaque élève devra être en mesure de corriger deux des huit exercices de la feuille. Évidemment c'est un minimum et selon votre organisation personnelle cela ne vous dispense pas de vous confronter aux autres. L'objectif de ces pools n'est pas a priori de vous faire résoudre les exercices à plusieurs mais je ne vois aucune raison de vous en empêcher si le cœur vous en dit.

*Hiérarchisation des photocopiés* : Les TD, sur chacun des cinq thèmes, sont organisés de manière à ce que vous puissiez vous y repérer facilement. D'une part, les exercices sont ordonnés au sein de chaque section par ordre d'importance et d'intérêt décroissant (ça ne veut pas dire que le dernier exercice ne sert à rien, mais qu'il vaut mieux progresser dans l'ordre!). De plus, vous retrouverez dans la marge devant certaines questions différents symboles pour vous aiguiller :

- Le symbole cœur ♥ indique une question type *question de cours* dont le résultat est à connaître absolument;
- Le symbole infini ∞ indique un calcul, un raisonnement à savoir refaire seul et efficacement;
- Le symbole étoile ★ indique que l'idée et/ou le résultat de la question est inhabituel et souvent méconnu mais peut s'avérer utile;
- Enfin, la flèche noire ► indique une question difficile et secondaire sur laquelle il n'est pas primordial de perdre trop de temps lors d'une première lecture.

**En cas de doute sur une formule, un résultat, une faute de frappe, quoique ce soit qui vous empêche d'avancer : demandez d'abord à vos camarades du même pool, et si le doute persiste N'HÉSITÉZ PAS À M'ÉCRIRE ! - [jules.fillette@phys.ens.fr](mailto:jules.fillette@phys.ens.fr)**

## TD n°1 : Description des systèmes, fonctions thermodynamiques

### ♥ Exercice 1 : Une première question...

#### - Tous les pools -

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

### Exercice 2 : Variables et fonctions thermodynamiques

#### - Pool n°1 -

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. 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 ? Ce cours /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 ?

*Indication : Prenez deux masses au repos, d'abord isolées puis rapprochées l'une de l'autre. Que dire de l'énergie des différents systèmes ?*

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

2. Lister les variables primitives associées à un système isolé.

Ces grandeurs sont aussi parfois appelées *variables d'état* dans le sens où elles suffisent à définir l'état d'équilibre du système : toute grandeur macroscopique associée à ce système lorsqu'il est à l'état d'équilibre thermodynamique peut être exprimée comme une fonction de ces seules variables. Elles doivent donc être indépendantes et en nombre suffisant. Dorénavant on suppose étudier un problème entièrement décrit par les variables d'état  $(U, V, n, x)$  -  $x$  symbolise tout autre variable que les trois considérées 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 fonctionnelle<sup>1</sup> des variables primitives on connaît toutes les propriétés macroscopiques du système. De ce fait, l'expression

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

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 croissante de l'énergie et nulle mais de pente  $\partial S / \partial U$  infinie lorsque  $U$  atteint sa borne inférieure.
- Sous les mêmes conditions que pour l'énergie, l'entropie est extensive.

3. Définir, à partir de l'entropie et des variables primitives, la température  $T$ , la pression  $p$  et le potentiel chimique  $\mu$  du système. Justifier, le cas échéant, de leur signe. Rappeler les unités usuellement associées à ces grandeurs.

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

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

Quelle est la dimension du produit  $xX$  ? Quelles sont les grandeurs conjuguées du volume et de la quantité de matière ?

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  $\mathbb{R}$

♡ **5.** Rappeler la définition complète d'un thermostat. Par analogie avec cette notion et en considérant les différents couples de variables conjuguées, définissez la notion de réservoir de particule et de réservoir de volume.

∞ **6.** Écrire la différentielle de l'entropie. En utilisant le théorème de Schwartz<sup>2</sup>, écrire six relations entre les variables conjuguées  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  et  $X$ .

Ces relations sont appelées relations de Maxwell. Il n'est pas essentiel de les connaître par cœur mais vous devez connaître le nom et la méthode pour les établir.

L'entropie étant une fonction continue et strictement croissante de l'énergie, il y a bijection et donc équivalence entre les relations

$$S = S(U, V, n, x) \quad \text{et} \quad U = U(S, V, n, x)$$

On peut donc passer de la représentation en terme d'entropie, fonction des variables primitives, à une *représentation énergie* qui, elle, est fonction de l'entropie  $S$  donc pas seulement des variables primitives.

♡ **7.** Exprimer la différentielle de  $U(S, V, n, x)$  de deux manières et en déduire les définitions de la température, de la pression, du potentiel chimique et de  $X$  en représentation énergie.

Les deux représentations étudiées sont parfaitement équivalentes de sorte que les relations ont, sinon des écritures identiques, un même contenu physique. Bien sûr l'entropie peut s'exprimer en termes d'autres variables, par exemple on connaît (on y reviendra) les définitions des capacités thermiques

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V, x, n} \quad \text{et} \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, x, n}$$

L'une voit  $S$  comme fonction de  $(T, V, n, x)$ , l'autre comme fonction de  $(T, p, n, x)$  mais aucune ne contient la même information que la relation fondamentale  $S = S(U, V, n, x)$  : **si le jeu de variables choisi diffère de celui des variables d'état primitives, l'entropie n'est plus la fonction thermodynamique adaptée à la description**

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

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

**du système.** Voyons comment passer d'un jeu de variable à un autre sans perdre de contenu.

**8.** Définir 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  $X$ ?

**9.** Considérons une fonction de plusieurs variables  $f(x, y, \dots)$  et la grandeur conjuguée  $X$  de la variable  $x$  par la relation

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

On définit  $\tilde{f} = f + xX$ . 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  $\tilde{f}$ ? La fonction  $\tilde{f}$  est appelée **transformée de Legendre** de la fonction  $f$ .

**10.** 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  $(T, V, x, \mu)$ .

### Exercice 3 : Théorie cinétique des gaz

#### - Pool n°3 -

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 :

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?

**2.** Dans un premier temps, on considère un modèle simplifié unidirectionnel avec une distribution des vitesses discrète, homogène et isotrope caractérisée par la probabilité  $\mathcal{P}(v)$ .

a. Quelle est la quantité de mouvement  $d\vec{P}$  communiquée à la paroi par une particule ayant une vitesse  $\vec{v} = v\vec{e}_x$  avant le rebond?

b. Justifier que la probabilité pour une particule d'avoir une vitesse  $\vec{v}$  ne dépend que du module  $v$  de la vitesse. Expliquer alors 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

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

c. En prenant en compte l'ensemble des particules en fonction de leur vitesse  $\vec{v}$ , expliciter le lien entre la pression  $p$ , la densité particulaire  $n$ , la masse  $m$  d'une particule et la vitesse quadratique  $v_q$ .

*Indication : Il s'agit de sommer sur les vitesses possibles pour trouver  $p = mn v_q^2 / 3$*

d. Comment seriez-vous tentés de généraliser ce résultat à trois dimensions?

∞ 3. Une description plus réaliste consiste 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,...

a. Le vecteur  $\vec{v}$  est paramétrisé par la donnée de son module  $v$ , et de deux angles ( $\theta$  décrit l'orientation de la vitesse par rapport à la normale à la paroi et  $\varphi$  celle par rapport à une direction privilégiée quelconque tangentielle à la paroi). Ré-exprimer la probabilité  $f(\vec{v}) d\vec{v}$  en fonction d'une nouvelle densité de probabilité  $g(v, \theta, \varphi)$ .

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  $n = \frac{N}{V}$  et de la vitesse quadratique moyenne  $v_q^2$ . 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. Donner l'expression de 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 :

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

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

##### - Pool n°2 -

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  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi_T$ . ♡

c. Expliquer à l'aide d'un modèle simple pourquoi  $\chi_T$  est nécessairement positif. Savez-vous ce qu'il en est de  $\alpha$ ? ★

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,

$$dQ_{\text{rev}} = C_v dT + l dV = C_p dT + k dp = \lambda dV + \mu dp.$$

Les coefficients  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $l$ ,  $k$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  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  $U$  et  $H$ , 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

#### - Pool n°4 -

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

#### - Pool n°2 -

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

*Indication : L'une de ces transformation n'est pas possible.*

- ♡ 3. Certaines transformation 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 fausse 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 : 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?

b. Dans le cas ou celui-ci 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  $Q = \Delta U - W$ .*

- Déduire de la différentielle de l'entropie du réservoir la variation  $\Delta S_r$ .
- Que dire de l'univers { système + réservoir }? Quel lien peut-on alors écrire entre  $\Delta U$  et  $\Delta U_r$ ?
- Déduire des deux questions précédentes que

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

- g. En considérant l'univers, montrer que

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

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.<sup>3</sup>

Vous pouvez éventuellement le démontrer à partir du postulat fondamental.

3. 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****- Pool n°3 -**

Un gaz parfait est enfermé dans une enceinte adiabatique surmontée d'un piston athermane. A l'état initial, les  $n$  moles de ce gaz se trouvent à la température  $T_0$  sous la pression  $P_0$  (voir figure ??). 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.

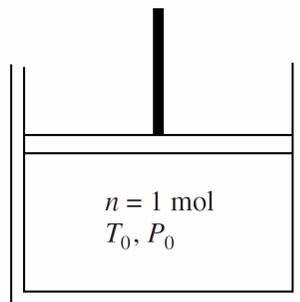


FIGURE 1 – Situation d'étude pour les lois de Laplace

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  $f(T, P) = cte$ ,  $T$  et  $p$  étant la 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  $\gamma$ ; puis  $p_0, V_0, p_1, V_1$  et  $\gamma$  et enfin  $T_0, V_0, T_1, V_1$  et  $\gamma$ .

3.

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

b. 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  $V_f$ . Pour comparer au cas précédent on rappellera par  $p_i, V_i$  et  $T_i$  les pression, volume et température du gaz à l'état final suivant la transformation quasi statique idéale suivie précédemment.

4. Montrer que

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

5. On pose  $p_1 = x p_0$  et  $V_f = y V_i$  (donc aussi  $T_f = y T_i$ ). Trouver une relation liant  $x$  et  $y$ .

6. 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****- Pool n°1 -**

Pour modéliser une transformation réelle, on utilise fréquemment une transformation générique définie par la relation  $PV^k = cte$  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 détentes.

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

4. Définir la capacité calorifique  $C_k$  d'une évolution polytropique. 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  $\alpha$  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  $T_i = 285 \text{ K}$ . ★

- Déterminer la température finale  $T_f$  en supposant l'évolution adiabatique.
- Déterminer la chaleur reçue par le gaz en supposant l'évolution isotherme.

c. On mesure expérimentalement  $T_f = 362$  K. Déterminer la valeur de  $k$  de l'évolution polytropique compatible avec cette mesure. Que vaut alors la chaleur reçue par le gaz.

### Exercice 9 : Potentiels thermodynamiques et métastabilité (Compo 2019)

#### - Pool n°4 -

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 :

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

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 ( $\Sigma_d$ ) 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 ?? 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  $m$ .

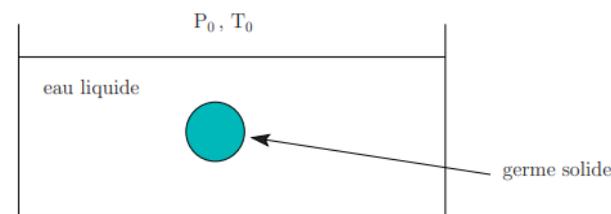


FIGURE 2 – Germe de glace dans de l'eau liquide

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  $|g_s - g_l| = 22,0$  kJ.kg<sup>-1</sup>,  $v_s = 917$  kg.m<sup>-3</sup> et  $\gamma = 2,20 \cdot 10^{-2}$  N.m<sup>-1</sup>. 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.

## TD n°III : Les Transitions de phase

### ♥ Exercice 10 : Quelques questions sur les transitions de phase

#### - Tous les pools -

Avec ce troisième TD nous attaquons l'étude d'un pan vaste et complexe de la physique qui a trait à de multiples domaines et occupe encore, pour certains systèmes, nombre de chercheurs aujourd'hui. L'objectif de ce TD est de se pencher d'abord sur la transition la plus fameuse en thermodynamique : la transition liquide vapeur ; que nous étudions d'abord de manière assez fondamentale puis en « applications » au niveau prépa. Enfin nous terminons par l'étude d'un modèle universel pour les transitions de phase du second ordre : le modèle de Landau. Pour se lancer, quelques questions d'ordre général.

1. Donner différents exemples de transitions de phase dans divers domaines de la physique.
2. Comment définir ce qu'est une transition de phase?
3. Qu'est-ce que l'ordre d'une transition de phase? Qu'est-ce qu'un paramètre d'ordre?

### Exercice 11 : Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

#### - Tous les pools -

1. Pour un gaz parfait, que se passe-t-il si on fait tendre la température (par exemple) vers 0 K? Quel ingrédient manque-t-il au modèle pour décrire la transition de phase?

Le but de cet exercice est de montrer que l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals permet de prédire que pour une température inférieure à une température critique, il peut exister deux phases de volumes massiques différents qui ne coexistent à l'équilibre qu'à une pression donnée (pour une température fixée).

2. Rappeler graphiquement la forme des isothermes d'un fluide de Van der Waals, en particulier pour des températures inférieures à la température critique  $T_c$ . On rappelle que la stabilité implique  $\chi_T = -(1/V) \frac{\partial V}{\partial p} > 0$ . Pour une température  $T_0 < T_c$  fixée, montrer alors que pour un certain intervalle de pression, le fluide de Van der Waals peut posséder deux états d'équilibre stable. On supposera dans la suite que l'état le plus dense décrit une phase liquide et l'état le moins dense une phase gazeuse.

3. En considérant les dérivées partielles successives de l'enthalpie libre par rapport à la pression à température constante, donner l'allure des courbes  $G(p)$  correspondant aux différentes branches de l'isotherme  $T_0$  dans le diagramme  $(G, p)$ .

*Indication : Démontrer que  $(\partial G/\partial V)_T = V$  et  $(\partial^2 G/\partial p^2)_T = -\chi_T V$  puis réfléchissez, pour le tracer, aux différentes pentes, à la convexité de chaque morceau de courbe et à la position relative de certains points particuliers.*

4. On note  $E$  le point d'intersection des deux branches stables dans ce diagramme. Discuter l'évolution d'un mélange pour  $p < p_E$  et pour  $p > p_E$ . À quelle condition les deux phases peuvent-elles coexister?

5. Montrer que  $p_E$  est caractérisée par l'égalité des aires comprises entre la courbe de l'isobare  $p = p_E$  et celle de l'isotherme.

*Indication : N'hésitez pas à admettre ce résultat pour avancer*

6. Lorsqu'on détend un liquide, on constate parfois qu'il reste liquide dans des conditions où il devrait être gazeux. Il y a un retard à la vaporisation. Quels arcs des diagrammes  $(G, p)$  et  $(p, V)$  rendent compte de cet état métastable? Même question pour les retards à la liquéfaction. Déterminer alors quels sont les arcs métastables sur le diagramme de Clapeyron. Proposer des exemples d'applications.

### Exercice 12 : Compression d'un mélange air - vapeur d'eau

#### - Pool n°2 -

On enferme dans un cylindre droit de section  $S = 100 \text{ cm}^2$  un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau. Ce cylindre est fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable ; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat de température  $T_0 = 373$

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est  $2p_0 = 2 \text{ bar}$  et la hauteur initiale du cylindre est  $h_0 = 20 \text{ cm}$ . On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale  $p_1 = 3p_0 = 3 \text{ bar}$ .

1. Rappeler les noms des six changements d'état possible d'un corps pur (pour s'échauffer et voir si vous avez de bons restes de cinquième...).

2. Expliquer qu'il y a forcément un équilibre liquide-vapeur pour l'eau à l'état final.

*Indication : Si vous ne voyez pas pourquoi, prenez cela comme un fait et continuer!*

3. Déterminer les pressions partielles de l'air  $p_{a,1}$  et de l'eau  $p_{e,1}$  dans l'état final.

*Indication : Prenez soin d'interpréter correctement la notion de pression partielle. On trouve  $p_{a,1} = 2 \text{ bar}$  et  $p_{e,1} = 1 \text{ bar}$ .*

4. Déterminer la hauteur  $h_1$  du cylindre.

Indication :  $h_1 = 10 \text{ cm}$

5. A l'état final, quelle proportion de l'eau totale se trouve sous forme vapeur ?

6. Quelle aura été la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du contenu du cylindre lors de l'évolution envisagée ?

Données : enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K :  $\Delta_{vap}H = 2250 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Le volume massique de l'eau est négligé devant celui de la vapeur.

### Exercice 13 : Modèle de Landau des transitions de phase

#### - Pool n°3 -

Expérimentalement, on observe qu'en l'absence de champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  et à pression  $p$  fixée, certains corps possèdent des propriétés magnétiques dépendant de la température  $T$ . En dessous d'une température critique  $T_c$  appelée température de Curie, ils sont ferromagnétiques et possèdent une aimantation permanente  $\vec{M}$  non nulle. Au dessus de  $T_c$ , ils deviennent paramagnétiques avec une aimantation nulle (en fait proportionnelle au champ magnétique). On constate également que quand la température augmente, la désaimantation se fait de manière continue. On considère ici un tel corps, à une température proche de  $T_c$  et à pression extérieure constante.

*Note : en général, les cristaux ferromagnétiques sont organisés en domaines (de Weiss) de taille mésoscopique, possédant chacun une aimantation non nulle mais dont la direction de l'aimantation peut varier d'un domaine à l'autre en champ nul, pouvant résulter en une aimantation moyenne globale nulle. Dans ce qui suit, on considère toujours l'aimantation d'un domaine unique. - Vous étudierez tout cela en détail dans les cours et TD de physique du solide*

♥ 1. Tracer l'allure de la magnétisation d'un ferromagnétique en champ nul en fonction de la température. On introduira la température critique  $T_c$ . Tracer un graphe similaire correspondant à la transition liquide-vapeur au voisinage du point critique.

2. Ces transitions de phase sont-elles du premier ou second ordre ?

On désire étudier plus en détail le comportement du modèle pour  $T$  proche de  $T_c$ . On considère la fonction  $\bar{G}(T, \vec{M}, p)$  (en champ magnétique nul) qui est l'enthalpie libre qu'aurait le système si son aimantation était fixée à la valeur  $\vec{M}$ . Il conviendra par la suite de chercher, à  $T, p$  fixées, la valeur  $\vec{M}_{eq}$  de l'aimantation à l'équilibre.

3. On cherche à écrire un développement de  $\bar{G}$  pour  $M = \|\vec{M}\|$  petit. Justifier pourquoi le développement du potentiel ne comporte que des termes pairs en  $\vec{M}$ . On remarquera donc que  $\bar{G}$  ne dépend que de  $M$  (et pas de sa direction).

On l'écrit alors sous la forme :

$$\bar{G}(T, M) = G_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + \dots \quad (1)$$

*Note : toutes ces fonctions dépendent aussi implicitement de la pression, mais on ne s'intéresse pas à cette dépendance.*

4. Donner l'équation déterminant  $M$  à l'équilibre. Quel doit être le signe de  $a(T)$  en fonction de la température ? Qu'en est-il de  $b(T)$  ? Donner l'expression de  $M_{eq}(T)$  correspondant à l'équilibre. Justifier alors pourquoi il n'est pas nécessaire d'écrire des termes d'ordre supérieur ( $M^6, M^8$ , etc.) pour décrire cette transition de phase.

Pour la suite, on supposera que  $b(T) \simeq b_c$  donc que la fonction reste constante dans le domaine de température qui nous intéresse (de part et d'autre de la transition).

5. Comment est modifié  $G$  en présence d'un champ magnétique  $B$  ? Définir et calculer la susceptibilité magnétique  $\chi$  en champ nul.

Expérimentalement, pour  $T > T_c$ , la susceptibilité magnétique  $\chi$  vérifie la loi de Curie-Weiss :  $\chi \propto \frac{1}{(T-T_c)}$ .

6. En déduire la forme de  $a(T)$  pour  $T > T_c$ . On supposera que cette forme reste correcte pour  $T < T_c$ , au moins pour des valeurs proches de  $T_c$ .

7. Retrouver que la transition étudiée se fait sans chaleur latente, et montrer que la capacité thermique à pression constante (en champ nul) est discontinue à la transition.

8. Lors d'une transition de phase du deuxième ordre, au voisinage du point critique, les systèmes physiques ont des comportements universels en lois de puissances caractérisés par des exposants, dits critiques. Calculer les exposants critiques suivants de ce modèle :

$$C_P(B=0) \propto |T - T_c|^{-\alpha}, \quad M(B=0) \propto (T_c - T)^\beta,$$

$$\chi(B=0) \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{et} \quad M(T = T_c) \propto B^{1/\delta}$$

9. La valeur expérimentale de  $\beta$  est proche de 0,35. Commenter.

### Exercice 14 : Solidification de l'Hélium 3 liquide

- Tous les pools -

Non corrigé en classe

L'Hélium 3 possède une propriété remarquable à basse température : l'entropie de la phase liquide est inférieure à celle de la phase solide au-dessous de  $T_0 = 0,3$  K (ceci provient de l'existence d'interactions entre les moments magnétiques nucléaires). On supposera que l'entropie molaire de la phase solide provient uniquement du désordre associé aux spins nucléaires et s'écrit  $S_s = R \ln(2)$ ; elle est donc indépendante de la température. Par ailleurs, on admettra que l'entropie molaire de la phase liquide varie linéairement avec  $T$  :  $S_l = \alpha RT$  avec  $\alpha = \frac{\ln(2)}{0,3} \text{ K}^{-1}$  de sorte que, pour  $T = T_0$ ,  $S_l = S_s$ . Pour  $T < T_0$ , les diagrammes  $p(V)$  ont l'allure habituelle, avec un palier de fusion.

♥ 1. Démontrer la formule de Clapeyron :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L_f(T)}{T\Delta V}$$

où  $L_f(T)$  est la chaleur latente molaire de fusion et  $\Delta V = V_l - V_s$  est la différence des volumes molaires des phases liquide et solide.  $P_s(T)$  est la pression d'équilibre de solidification.

2. Calculer  $L_f(T)$  au-dessous de  $T_0$ . Préciser le sens des échanges de chaleur au cours de la fusion et de la solidification. Tracer la courbe  $L_f(T)$  pour  $0 < T < T_0$ . Déterminer la température  $T_m$  correspondant au minimum de  $L_f(T)$  et calculer la chaleur latente molaire correspondante.

3. Établir l'expression de la pression de solidification  $P_s(T)$  en fonction de  $T$  et de  $\Delta V = V_l - V_s$ . On a  $\Delta V > 0$  et l'on suppose que  $\Delta V$  est indépendant de  $T$ . Sachant que  $P_s(T_0) = 28,8 \text{ atm}$  et  $\Delta V = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer la pression de solidification à  $T = 0 \text{ K}$ . Tracer l'allure de la courbe  $P_s(T)$ .

4. On envisage une compression adiabatique réversible à partir d'un état initial A, où la température est  $T_A < T_0$  et où  $^3\text{He}$  est entièrement liquide, à un état final B, à la température  $T_B < T_A$  où une fraction molaire  $x$  de  $^3\text{He}$  a été solidifiée. Déterminer  $x$  en fonction de  $T_A$  et  $T_B$  et représenter  $x(T_B)$  pour  $T_A = 0,2 \text{ K}$ .

## TD n°IV : Machines thermiques

### ♥ Exercice 15 : Généralités sur les machines thermiques

#### - Tous les pools -

Comme toute étude thermodynamique, l'étude des machines thermiques demande de commencer par quelques définitions :

1. Définir une transformation cyclique, machine thermique et source de chaleur.
2. Appliquer les deux principes de la thermodynamique à une machine thermique quelconque sur une durée d'un cycle.

♥ 3. Que nous apprennent ces principes dans le cas d'une machine thermique fonctionnant au contact d'une unique source de chaleur ?

4. Qu'apprend-t-on de ces principes dans le cas d'une machine purement thermique entre deux sources ( $W = 0$ ) ?

5. Fonctionnement des moteurs thermiques.

- ♥ a. Définir la notion de moteur thermique.  
b. Quelles contraintes sont imposées par les principes de la thermodynamique au fonctionnement d'un moteur thermique ?

*Indication : Il faudra avoir à la fois  $Q > 0$  donc  $\oint dQ > 0$  (premier pp) mais aussi  $\oint \frac{dQ}{T_{ext}} \leq 0$  (deuxième pp)... C'est pas gagné !*

6. On s'intéresse maintenant aux moteurs dithermes. On illustre l'étude sur une machine particulière, la machine de Carnot, mais l'étude est bien sûr généralisable à toute machine équivalente.

- a. Définir le cycle de Carnot et le représenter dans les plans  $(T, S)$  et  $(V, p)$ .
- b. Définir de manière générale le rendement d'un moteur et exprimer celui de la machine de Carnot en fonctionnement moteur en fonction des températures du problème. Vous devriez, au passage, avoir démontré le théorème de Carnot (1824) :

- Parmi tous les moteurs pouvant fonctionner entre deux sources données, ceux qui opèrent suivant un cycle de Carnot obtiennent le plus grand rendement :

$$\eta \leq \eta^{rev}$$

- Le rendement d'un moteur qui opère suivant un cycle de Carnot est indépendant de la nature de l'agent qui le constitue et ne dépend que des températures

$T_C$  et  $t_F$  des deux sources de chaleur :

$$\eta^{rev} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

7. Soit deux sources de chaleurs de températures différentes. Quel travail peut-on espérer en tirer au maximum ?

### Exercice 16 : Machine thermique à trois pseudo-sources

#### - Pool n°3 -

On dispose de trois pseudo-sources de même capacité thermique finie  $C$ . L'ensemble de ces trois sources est isolé de l'extérieur et leur température respective sont notées  $T_1(t)$ ,  $T_2(t)$  et  $T_3(t)$  et valent respectivement, à l'instant initial,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  et  $T_{30}$ . On suppose  $T_{10}$  plus petite que les deux autres.

On envisage de porter l'une de ces trois sources, disons la source numéro 3, à la température la plus élevée possible.

1. En n'utilisant que ces trois sources de chaleur (c'est-à-dire sans apport extérieur de travail), quelle machine pouvez-vous mettre en place pour réaliser cela ?

*Indication : Avec deux sources vous pouvez créer du travail, et avec deux autres alimentées par un travail extérieur vous pouvez inverser le sens du transfert thermique... a-t-on vraiment besoin de quatre sources différentes ?*

2. Écrire les bilans globaux d'énergie et d'entropie pendant  $dt$ . Commenter.

3. En déduire deux équations vérifiées par  $T_1(t)$ ,  $T_2(t)$  et  $T_3(t)$ .

4. Pourquoi la température de la source choisie ne peut-elle augmenter sans cesse ?

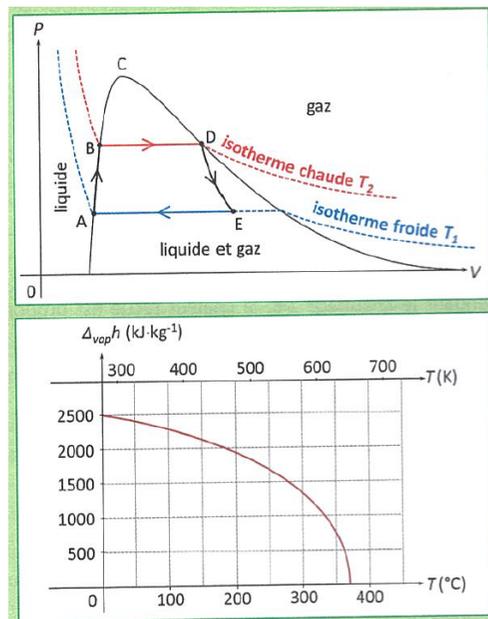
5. En déduire  $T_{max}$  et les températures finales des deux autres sources. Faire l'application numérique avec  $T_{10} = T_0$ ,  $T_{20} = 3T_0$  et  $T_{30} = 3T_0$ .

### Exercice 17 : Cycle d'une machine à vapeur

#### - Pool n°1 -

1. Préciser l'état physique de l'eau aux quatre points du cycle. Caractériser alors les différentes transformations. Quelle simplification le modèle de la phase condensée idéale apporte-t-il à l'évolution AB ?

Une machine à vapeur fait décrire à une masse d'eau  $m = 1,00 \text{ kg}$  un cycle moteur au cours duquel celle-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur. Le cycle de transformation ABDE est présenté ci-contre dans le diagramme de Clapeyron, sur lequel figurent également les courbes isothermes aux températures  $T_1 = 375 \text{ K}$  et  $T_2 = 500 \text{ K}$ . La transformation DE est une détente adiabatique réversible. L'eau liquide est assimilée à une phase condensée idéale de capacité calorifique massique  $c = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est donnée par le diagramme associé.



2. Identifier les deux étapes où le fluide reçoit effectivement de la chaleur. Déterminer le transfert thermique associé à ces étapes.

3. Exprimer la variation d'entropie de chaque étape du système, en utilisant lorsque cela est nécessaire le titre en vapeur  $x_V$  du système. Déterminer alors la valeur prise par  $x_V$  au point où le fluide est diphasé.

4. Exprimer la chaleur reçue sur les deux dernières étapes du cycle.

5. Définir et calculer le rendement de ce cycle. Comparer à la valeur d'un cycle idéal de Carnot et expliquer l'origine de la différence.

### Exercice 18 : Procédé Linde-Hampson pour la liquéfaction du diazote

#### - Pool n°4 -

La figure ?? représente le schéma de principe du procédé. L'azote gazeux entre dans le compresseur dans l'état 1 ( $P_1 = 1 \text{ bar}$ ,  $T_1 = 293 \text{ K}$ ) ; il y subit une compression isotherme réversible qui l'amène à l'état 2. Il est alors refroidi à pression constante dans l'échangeur avant d'être détendu jusqu'à la pression atmosphérique dans le détendeur. L'azote liquide est extrait du séparateur ; la vapeur sèche d'azote (état 6)

est utilisée pour refroidir l'azote dans l'échangeur ; on admettra que cette vapeur est ramenée à l'état 1 à la sortie de l'échangeur.

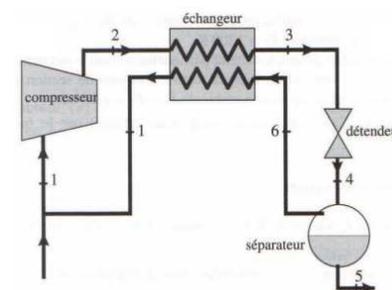


FIGURE 3 – Schéma de principe du procédé Linde-Hampson

L'étude de ce procédé de liquéfaction sera effectuée en utilisant les propriétés thermodynamiques réelles lues sur le diagramme  $(\ln(p), h)$  fourni figure suivante. Sur ce diagramme les températures sont en  $^{\circ}\text{C}$ , les volumes massiques en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ , les entropies massiques en  $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . Dans tous le problème on négligera les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. On étudie le fonctionnement de l'installation en régime stationnaire.

1. Énoncer et démontrer l'expression des premier et deuxième principes de la thermodynamique dans le cas d'un système ouvert en régime stationnaire. ♡

2. On admet que la compression de l'azote s'effectue de façon isotherme réversible de l'état 1 jusqu'à l'état 2 ( $P_2 = 200 \text{ bar}$ ). Déterminer le transfert thermique massique  $q_c$  et le travail massique utile  $w_c$  reçus par le gaz dans le compresseur. ∞

La transformation qui s'effectue dans le détendeur fait passer l'azote de 200 bar à 1,0 bar et le détendeur ne comporte pas de parties mobiles. Le détendeur, le séparateur, l'échangeur et tous les circuits de liaisons sont supposés parfaitement calorifugés.

3. Montrer que la température  $T_3$  doit être inférieure à une température  $T_{max}$ , que l'on évaluera numériquement, si on veut obtenir un mélange liquide-vapeur dans l'état 4. Placer les points 5 et 6 sur le diagramme.

4. Dans l'échangeur thermique, les fluides s'écoulant en sens inverse dans les deux conduites échangent du transfert thermique entre eux. Il n'y a pas de pièce mobile et l'échangeur est parfaitement calorifugé. On note  $D_m$  le débit massique dans la

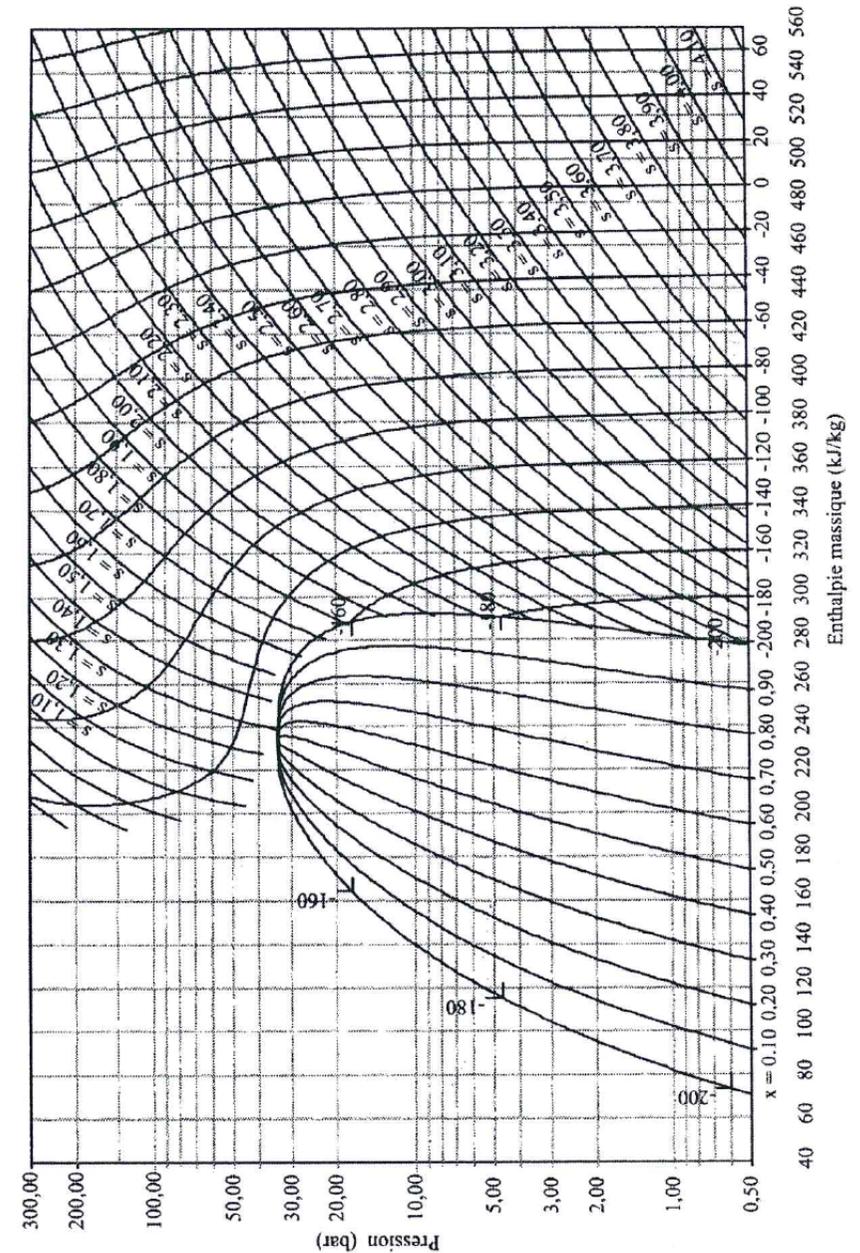
conduite 2-3 et  $D'_m$  celui dans la conduite 6-1. On note  $\Phi$  la puissance thermique passant de la conduite 2-3 à la conduite 6-1. Déduire de ces propriétés une relation entre les débits massiques  $D_m$  et  $D'_m$  et les enthalpies massiques des états 1, 2, 3 et 6.

5. On note  $y$  la fraction massique d'azote liquide dans l'état 4. Montrer que

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$$

Calculer numériquement  $y$  puis  $h_3$  et  $h_4$ . Placer les points 3 et 4 sur le diagramme.

6. Calculer le travail de compression dépensé par kilogramme d'azote liquide produit. En déduire la puissance du compresseur si on produit 50 kg d'azote liquide par heure.



## TD n°V : Les phénomènes de transport

### Exercice 19 : Quelques questions sur les phénomènes de transport

#### - Tous les pools -

1. Qu'est-ce que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local? Dans quel cadre sert-elle?
2. Sur la diffusion...
  - a. Rappeler la loi de Fourier pour la conduction thermique. D'où vient-elle? Quels sont les équivalents pour les autres phénomènes de diffusion?
  - b. Rappeler l'équation de la chaleur. Comment la démontrer?
  - c. Pourquoi la diffusion est-elle un phénomène irréversible?
3. Sur la Convection...
  - a. Quelle est l'origine physique de la convection?
  - b. Rappeler la loi de Newton. Donner des ordres de grandeur du coefficient de conducto-convection. De quoi dépend-t-il?
4. Sur le rayonnement...
  - a. Qu'est-ce qu'un corps noir? Comment le modéliser?
  - b. Rappeler les lois de Wien et de Stefan pour le rayonnement du corps noir.
  - c. On suppose la Terre sphérique de rayon  $R_T$  en orbite circulaire de rayon  $D$  autour du soleil de rayon  $R_S = 6,957 \cdot 10^8$  m. Le flux surfacique du rayonnement solaire au niveau de l'orbite terrestre est  $\Phi_{ST} = 1368 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Ce rayonnement est émis par la surface du Soleil qui rayonne comme un corps noir de température  $T_S$ . Évaluer  $T_S$ . Quelle est la longueur d'onde d'émission maximale pour le Soleil?
  - d. On considère que ce rayonnement est constitué de rayons tous parallèles, et que la Terre en réfléchit une fraction  $\alpha = 0,30$ . On considère que l'atmosphère est complètement transparente au rayonnement solaire. On suppose que la Terre est en équilibre radiatif et que le sol terrestre rayonne comme un corps noir, uniformément à la température  $T_T$ , température moyenne de la Terre (on néglige toutes les variations). Évaluer  $T_T$  dans ce modèle et commenter.
5. En faisant l'analogie avec la résistance électrique, introduire la résistance thermique dans le cas du transfert thermique par conduction. À quoi sert-elle? Peut-on aussi introduire une résistance thermique pour les transferts par convection et rayonnement?

### Exercice 20 : Isolation d'une canalisation d'eau

#### - Pool n°1 -

On considère une canalisation cylindrique de rayons intérieur et extérieur  $R_1$  et  $R_2$ , contenant de l'eau chaude à la température  $T_c$  uniforme. Cette canalisation métallique, de conductivité  $\lambda$ , est entourée d'une gaine isolante de conductivité thermique  $\lambda'$  et de rayon extérieur  $R_3$ . La gaine est en contact avec de l'air à la température uniforme  $T_0$ .

On étudie les transferts thermiques en régime permanent. On constate alors qu'il existe une discontinuité de température aux interfaces eau-métal ( $R = R_1$ ) et gaine-air ( $R = R_3$ ) décrites par un même coefficient de conducto-convection  $h$ .

1. Expliquer l'origine des discontinuités et donner la relation physique permettant de les décrire. Déterminer l'unité de  $h$ . La température est-elle également discontinue en  $R = R_2$ ?
2. Lors de l'isolation d'un mur, on aurait tendance à penser que plus on met d'isolant, meilleure est l'isolation. L'énoncé semble ici supposer que, dans la géométrie concernée, il y a un optimum d'épaisseur. Pourquoi cet optimum est-il susceptible d'exister? Quelles sont les grandeurs caractéristiques en jeu? Pouvez-vous intuitionner le résultat par analyse dimensionnelle?
3. Discuter quantitativement de l'efficacité du système d'isolation. Quelle valeur de  $R_3$  minimise les pertes thermiques? Faire l'application numérique pour  $h = 100 \text{ USI}$ ,  $R_1 = 8 \text{ cm}$  et  $R_2 = 10 \text{ cm}$ . On prendra des valeurs de conductivité thermique typiques.

*Indication : Il peut-être efficace de raisonner en terme de résistance thermique. Rappeler sa définition, son expression en géométrie cartésienne, et démontrer qu'en géométrie cylindrique on trouve  $R_{th} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\lambda h}$*

### Exercice 21 : Ondes thermiques (Effet de cave)

#### - Pool n°2 -

On cherche à déterminer la distribution de température dans le sol ( $z \geq 0$ ) en fonction de la température de surface ( $z = 0$ ). On suppose que cette dernière oscille de façon sinusoïdale autour d'une valeur moyenne  $T_0$ , avec une pulsation  $\omega$ .

1. Donner l'équation de la chaleur dans le sol supposé indéformable. Par un raisonnement dimensionnel, donner l'échelle caractéristique du problème.
2. Résoudre cette équation en utilisant une représentation complexe.

3. Interpréter le résultat obtenu en termes d'atténuation, de longueur d'onde et de vitesse de phase. Ce phénomène vous évoque-t-il d'autres situations physiques ?

4. Calculer la profondeur de pénétration de l'onde de chaleur dans le cas des fluctuations journalières et dans celui des fluctuations annuelles. On utilisera les valeurs suivantes :

$$\lambda = 0,4 \text{ J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}, \quad C = 800 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \rho = 3.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

### Exercice 22 : Température de contact (cf compo 2002)

#### - Pool n°3 -

1. On considère un barreau semi-infini occupant le demi-espace  $x \geq 0$ , à la température initiale  $T_i$ . Il est calorifugé sur sa surface latérale. À l'instant  $t = 0$ , on place son extrémité  $x = 0$  en contact avec un thermostat à température constante  $T_0$ , et on l'y laisse pour tout  $t \geq 0$ . Le barreau a une conductivité thermique  $\lambda$ , une chaleur spécifique massique  $C$  et une masse volumique  $\rho$ . On note  $D$  le rapport  $\lambda/\rho C$ .

a. Trouver l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température dans le barreau.

b. En utilisant un argument dimensionnel, montrer que la solution est fonction d'une variable réduite que l'on exprimera. Calculer alors la distribution de température dans le barreau.

c. En déduire la densité de courant de chaleur. De quelle équation aux dérivées partielles est-elle solution ?

2. On considère maintenant deux barreaux semi-infinis caractérisés par les coefficients  $\lambda_i$ ,  $C_i$ ,  $\rho_i$  et  $D_i$  et les températures initiales  $T_i$ , avec  $i \in \{1, 2\}$ . A l'instant  $t = 0$ , on met les deux barreaux en contact par leur extrémité située en  $x = 0$ .

a. En supposant qu'à tout instant le courant de chaleur est maximal à l'interface, comment évolue la température de contact ? Tracer l'allure des distributions de température et de densité de courant de chaleur à différents instants.

b. En utilisant les résultats du §1, déterminer la distribution de température dans les deux barreaux.

c. Calculer la densité de courant de chaleur en  $x = 0$  dans les deux matériaux et en déduire  $T(x=0)$ .

d. **Application numérique** : calculer la température de contact entre la main et un matériau à 20°C, dans le cas de l'eau, du bois et de l'aluminium. On assimilera le

corps humain à de l'eau à 37°C. On donne :

|           |                                              |                                                                 |
|-----------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| eau       | $D = 1,5.10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $\lambda = 0,63 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| bois      | $D = 3.10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$   | $\lambda = 0,13 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| aluminium | $D = 8.10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$   | $\lambda = 236 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$  |

### Exercice 23 : Marche aléatoire à une dimension (cf compos 2002)

#### - Pool n°4 -

On considère le mouvement à une diffusion d'une particule initialement située à l'origine et se déplaçant par pas d'égaux longueurs  $a$  sur un axe ( $Ox$ ) orienté de la gauche vers la droite. Ces pas sont indépendants, ils ont tous la même durée  $T$  et la particule a la même probabilité d'effectuer un pas vers la gauche ou vers la droite

#### 1. Diffusion de la particule

a. Calculer la probabilité  $P(n_d, N)$  que la particule ait fait  $n_d$  pas vers la droite en  $N$  pas.

b. Exprimer la distance parcourue  $x$  en fonction de  $n_d$  et  $N$ . Calculer  $\langle x \rangle$  et  $\langle x^2 \rangle$  en fonction de  $N$  et  $a$ . En tirer un coefficient de diffusion  $D$  que l'on exprimera en fonction de  $a$  et  $T$ .

#### 2. Limite Gaussienne

a. Écrire la probabilité  $P'(n, N)$  que la particule soit en  $x = na$  après  $N$  pas.

b. En utilisant la formule de Stirling, dans la bonne limite, montrer que l'on a :

$$P'(n, N) \simeq \frac{A}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{-n^2}{2N}\right)$$

avec  $A$  une constante à déterminer.

*Rappel sur la formule de Stirling* :  $N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}$  quand  $N \rightarrow \infty$ .

c. Exprimer ce résultat en variables  $x$  et  $t$  en introduisant la fonction  $\mathcal{P}(x, t)$  probabilité d'être en  $x$  à l'instant  $t$ .

#### 3. Du discret au continu

a. Exprimer la probabilité  $P'(n, N)$  en fonction des probabilités  $P'(k, N-1)$ , avec les valeurs de  $k$  appropriées.

b. En se plaçant dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , faire un développement limité de l'équation précédente pour obtenir une équation différentielle sur  $\mathcal{P}(x, t)$ . On pourra vérifier aisément que l'expression trouvée en 2.3 est solution de cette équation.

4. Lien avec la diffusion : on va faire une modélisation microscopique simplifiée. Chaque pas correspond au libre parcours de la particule jusqu'à une collision avec une autre particule du gaz. On suppose alors qu'entre chaque collision, les particules se déplacent à la vitesse quadratique moyenne  $u^*$  sur  $l^*$ , le libre parcours moyen.

a. Exprimer le libre parcours moyen  $l$  en fonction de la densité de particules  $n$  et de la section efficace de collision  $\sigma_0$ . Donner un ordre de grandeur de  $l$  pour un gaz parfait dans les conditions usuelles de pression et de température.

b. Réécrire le coefficient d'autodiffusion trouvé précédemment en fonction de  $u^*$  et  $l^*$ . En évaluer un ordre de grandeur. Sachant que le coefficient de diffusion dans un liquide est environ  $10^4$  fois plus faible que dans un gaz, expliquer pourquoi il est conseillé d'agiter son café quand on y verse du sucre.

c. En déduire la dépendance du coefficient d'autodiffusion avec la température  $T$  et la pression  $P$ .

d. Expérimentalement, pour l'autodiffusion, on obtient  $D \propto p^{-1} T^b$  avec  $1,6 \leq b \leq 2$ . Commenter et interpréter les différences.

e. Dans le cas de la diffusion d'un gaz à travers un milieu poreux, ce résultat reste-t-il valable? Pourquoi?