

## SERIE D'EXERCICES 25 : THERMODYNAMIQUE : PREMIER PRINCIPE

### Travail mécanique des forces extérieures de pression.

#### Exercice 1 : cas d'un gaz.

Soit une mole de gaz subissant une compression quasi statique et isotherme de  $(P_0, T_0)$  à  $(2P_0, T_0)$ . Donner l'expression du travail reçu par le gaz selon qu'il s'agit :

1. d'un gaz parfait (on exprimera  $W$  en fonction de  $T_0$ );
2. d'un gaz de Van der Waals :  $(P + a/V^2)(V - b) = RT$  (on exprimera  $W$  en fonction de  $V_i$  et  $V_f$  les volumes dans l'état initial et l'état final).

#### Exercice 2 : cas d'un liquide.

De l'eau liquide dans les conditions  $(P_0, V_0, T_0)$  subit une transformation quasi statique, son volume restant infiniment voisin de  $V_0$ . Les coefficients thermoélastiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  de l'eau sont connus et supposés constants.

1. Justifier l'expression du travail élémentaire sous la forme  $\delta W = V_0 P (\chi_T dP - \alpha dT)$ .
2. Préciser le travail échangé par l'eau avec le milieu extérieur lors des transformations suivantes :
  - a) transformation isochore ;
  - b) transformation quasi statique et isobare (on exprimera  $W$  en fonction de  $\alpha$ ,  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$  et  $T_1$  la température atteinte);
  - c) transformation quasi statique et isotherme (on exprimera  $W$  en fonction de  $\chi_T$ ,  $V_0$ ,  $P_0$  et  $P_1$  la pression atteinte).

#### Exercice 3 : cas d'un solide.

Un solide a une compressibilité isotherme  $\chi_T$  constante. Il subit une transformation isotherme et quasi statique telle que la pression passe de la valeur  $P_1$  à la valeur  $P_2$ .

1. Calculer le travail reçu de l'extérieur.

A.N. :  $\chi_T = 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  ;  $P_1 = 1 \text{ atm}$  ;  $P_2 = 100 \text{ atm}$  ;  $V = 1 \text{ L}$ .

2. Comparer au travail que recevrait un gaz parfait de même volume initial sous la pression  $P_1$  lors d'une transformation identique.

#### Exercice 4 : travail reçu par un gaz pour différents chemins suivis.

On considère deux moles de dioxygène, gaz supposé parfait, que l'on peut faire passer réversiblement de l'état initial A ( $P_A, V_A, T_A$ ) à l'état final B ( $P_B = 3P_A, V_B, T_B = T_A$ ) par trois chemins distincts :

1. chemin A 1 B : transformation isotherme ;
2. chemin A 2 B : transformation représentée par une droite en diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ) ;
3. chemin A 3 B : transformation composée d'une isochore puis d'une isobare.

Représenter les trois chemins en diagramme de Clapeyron.

Calculer dans chaque cas les travaux mis en jeu en fonction de  $T_A$ .

A.N. :  $T_A = 300 \text{ K}$ .

#### Exercice 5 : travail reçu par un solide pour différents chemins suivis.

Un solide de volume  $V_0$ , de coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  et de dilatation isobare  $\alpha$  ( $\chi_T$  et  $\alpha$  sont constants), subit un échauffement isobare et réversible de l'état  $A_0 (P_0, T_0)$  à l'état A ( $P_0, T_1 = k T_0$ ) ; puis une compression isotherme et réversible, de l'état A à l'état  $A_1 (P_1 = k P_0, T_1)$ , le volume du solide restant infiniment voisin de  $V_0$ .

1. Représenter les états  $A_0$ , A et  $A_1$  en diagramme ( $P, T$ ).
2. Etablir l'expression du travail reçu pour passer de l'état  $A_0$  à l'état  $A_1$ , en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $k$ ,  $\alpha$  et  $\chi_T$  et  $T_0$  :
  - a) en suivant le trajet  $A_0 A A_1$  ;
  - b) en suivant le trajet direct  $A_0 A_1$ .

(On pourra utiliser la réponse à la question 1 de l'exercice 2.)

### Transfert thermique.

#### Exercice 6.

Aux faibles pressions, la capacité thermique massique à volume constant d'un gaz diatomique (monoxyde de carbone) est fonction de la température absolue  $T$  :  $c_v = A_0 - A_1/T + A_2/T^2$  où  $A_0 = 1,41 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ,  $A_1 = 492 \text{ J.g}^{-1}$  et  $A_2 = 16.10^4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  pour  $c_v$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

1. Calculer le transfert thermique pour une mole de monoxyde de carbone lorsque le gaz est chauffé de  $27^\circ\text{C}$  à  $127^\circ\text{C}$  à volume constant. (On donne les masses molaires :  $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .)
2. En déduire la capacité thermique massique moyenne relative à une mole de gaz.

#### Exercice 7.

Du phosphore liquide est placé dans un récipient ouvert à l'air libre à pression constante. On abaisse progressivement sa température jusqu'en dessous de la température normale de solidification, sans provoquer l'apparition du solide, c'est ce que l'on appelle du liquide surfondu.

On donne la température normale de fusion du phosphore  $t_n = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; la capacité thermique massique du phosphore liquide  $c_l = 0,25\text{ cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  ; la capacité thermique massique du phosphore solide  $c_s = 0,20\text{ cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  ; la chaleur latente massique de fusion du phosphore à  $44\text{ }^{\circ}\text{C}$   $L_{f,\text{in}} = 4,7\text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$  .  
Calculer la chaleur latente massique de fusion du phosphore à la température  $t$  du phosphore surfondu :  $L_{f,t}$  en fonction de la température  $t$  et des données.

#### Exercice 8.

Un calorimètre de capacité thermique totale  $C$  (y compris celle des corps qui y sont contenus) dont la température initiale est  $\theta_0$  se refroidit par perte thermique. La puissance de fuite est proportionnelle à l'écart entre la température  $\theta$  du calorimètre à chaque instant et la température extérieure constante  $\theta_e$  .

1. Etablir la loi de variation  $\theta$  en fonction du temps  $t$ , de  $C$ , de  $a$  coefficient de proportionnalité de la puissance de fuite, et des températures  $\theta_0$  et  $\theta_e$  .
2. A.N. :  $C = 200\text{ cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$  ;  $\theta_0 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\theta_e = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; au bout d'une minute la température est de  $19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; calculer le temps au bout duquel elle sera de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  .

#### Exercice 9.

On considère un calorimètre et l'eau contenue, de capacité thermique totale  $\Gamma = 400\text{ cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$  (on rappelle  $1\text{ cal} = 4,185\text{ J}$ ) et de température initiale  $\theta_0 = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dans lequel on immerge un serpent, de capacité thermique négligeable, parcouru par un liquide de capacité thermique massique constante  $c = 0,4\text{ cal}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , avec un débit régulier  $k = 1\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce liquide entre à la température  $\theta_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  constante et sort à la température  $\theta$  du calorimètre. On négligera les fuites thermiques.

1. Etablir la relation donnant  $\theta$  en fonction du temps  $t$  .
2. Quelle serait la température du calorimètre initialement à  $\theta_0$ , si l'on versait directement  $100\text{ g}$  du liquide dont la température initiale était  $\theta_1$ , le serpent étant alors vide ?
3. Le serpent est maintenant parcouru par de l'hydrogène qui entre à la température  $\theta_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et sort à la température  $\theta$  du calorimètre, dans les mêmes conditions initiales que précédemment ; au bout du temps  $t = 100\text{ s}$ , on note  $\theta = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Déterminer la capacité thermique spécifique de l'hydrogène, le débit est  $k = 1\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  .

#### Premier principe.

#### Exercice 10.

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par  $P_0 = 2.10^5\text{ Pa}$ ,  $V_0 = 14\text{ L}$ . On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- une détente isobare qui double son volume ;
  - une compression isotherme qui le ramène à son volume initial ;
  - un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.
1. A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.
  2. Représenter le cycle de transformations dans le diagramme  $(P, V)$  .
  3. Calculer les travaux et transferts thermiques échangés par le système au cours du cycle, soient  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$  (supposé constant dans le domaine de températures étudié).
  4. Vérifier  $\Delta U = 0$  pour le cycle.

#### Exercice 11 : détente quasistatique polytropique d'un gaz parfait.

On considère la détente polytropique d'indice  $q$  constant (transformation pour laquelle le volume  $V$  et la pression  $P$  vérifient  $P V^q = \text{cte}$ , avec  $q$  constante positive, on pourra à ce sujet se reporter à l'exercice 7 de la série 23) d'un gaz parfait le menant d'un état

$(P_1, V_1, T_1)$  à un état  $(P_2, V_2, T_2)$  avec  $V_2 > V_1$ . On pose  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  (supposé constant).

Pour quelles valeurs du coefficient  $q$ , la détente du gaz s'accompagne-t-elle :

1. d'absorption de chaleur et d'échauffement du gaz ?
2. d'absorption de chaleur et de refroidissement du gaz ?

#### Exercice 12 : transformation adiabatique.

Un gaz parfait passe d'un état  $(P_1, V_1, T_1)$  à un état  $(P_2, V_2, T_2)$  suivant une transformation adiabatique.

On pose  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  (supposé constant).

1. Montrer que, s'il existe une suite continue d'états d'équilibre thermodynamiques internes au cours de la transformation, la pression  $P$  et le volume  $V$  du gaz sont reliés par :  $P V^\gamma = \text{cte}$ .
  2. Le gaz est comprimé et passe de la pression  $P_1$  à la pression  $P_2 = 2 P_1$ . Calculer le travail échangé par le gaz et le milieu extérieur en fonction de  $P_1$ ,  $V_1$  et  $\gamma$ .
- Données :  $P_1 = 1\text{ bar}$ ,  $V_1 = 1\text{ dm}^3$  et  $\gamma = 1,4$ .

### Exercice 13 : étude du cycle de Lenoir.

Un des premiers moteurs à combustion interne fonctionne de la manière suivante :

- l'air et le carburant sont admis dans le cylindre ; à la fin de la phase d'admission, l'air se trouve dans l'état A (  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  ) ;
- la combustion du carburant (phase d'explosion) provoque une augmentation brutale de la pression à volume constant et fournit un transfert thermique  $Q_1$  ; à la fin de la phase, les gaz résiduels sont dans l'état B (  $P_2$ ,  $V_1$ ,  $T_2$  ) ;
- ils se détendent ensuite de manière adiabatique jusqu'à l'état C (  $P_1$ ,  $V_2$ ,  $T_3$  ), les paramètres étant en permanence connus (état d'équilibre thermodynamique interne) ;
- enfin, les gaz s'échappent du cylindre à la pression constante  $P_1$  et un nouveau cycle recommence.

En négligeant la quantité de matière de carburant liquide, on assimilera l'air et les gaz brûlés à un gaz parfait dont le coefficient  $\gamma$  (rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant) vaut  $\gamma = 1,4$ .

1. Représenter, dans le diagramme de Clapeyron, le cycle de transformations A B C A des gaz (air ou gaz brûlés) dans le cylindre.
2. Calculer le travail  $W$  échangé par une mole de gaz au cours du cycle en fonction de  $\gamma$  et des températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .
3. Le rendement  $r$  de ce moteur est par définition :

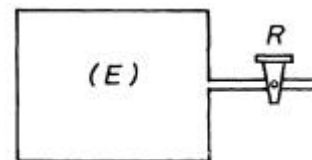
$$r = \frac{\text{Travail fourni par le moteur}}{\text{Transfert thermique reçu par le gaz pendant la combustion du carburant}}.$$

Calculer ce rendement, d'abord en fonction de  $\gamma$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ , puis en fonction de  $\gamma$  et du rapport des volumes  $a = \frac{V_2}{V_1}$ .

Calculer  $r$  pour  $a = 4$ .

### Exercice 14.

L'enceinte (E), adiabatique et de volume constant  $V$ , est initialement vide. On ouvre le robinet R, et le gaz de l'atmosphère extérieure, de pression constante  $P$ , vient remplir l'enceinte (E) jusqu'à ce que la pression  $y$  soit égale à  $P$ . Calculer l'énergie interne  $U$  du gaz de l'enceinte dans l'état final en fonction de son énergie interne  $U_0$  et du volume  $V_0$  qu'il avait initialement dans l'atmosphère.



### Exercice 15 : détente de Joule-Gay Lussac.

Un gaz vérifiant l'équation de Van der Waals possède l'énergie interne :

$$U = n C_{V,m} T - \frac{n^2 a}{V} + U_0$$

$n$  représente la quantité de matière,  $a$  est une constante caractéristique du gaz,  $C_{V,m}$  est la capacité thermique molaire à volume constant, supposée indépendante de  $T$  dans le domaine de température considéré et  $U_0$  est une constante additive (l'énergie interne, comme l'énergie potentielle d'interaction entre particules, est définie à une constante additive près).

Initialement, ce gaz se trouve dans les conditions suivantes :  $P_1 = 10^5$  Pa (très proche de la pression atmosphérique) et  $T_1 = 293$  K.

Au cours de la détente Joule-Gay Lussac, le volume du gaz double. Calculer la variation de température  $\Delta T$  correspondante.

On donne :  $C_{V,m} = 5R/2$  ;  $a = 0,14 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ .

### Récapitulatif.

$C_V$  et  $C_p$  peuvent être mesurés par calorimétrie et décrivent partiellement les propriétés de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un fluide.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés de  $U$ ,  $H$ ,  $C_V$ ,  $C_p$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  pour différents modèles opérationnels de fluide :

|             | GPM                    | GP                        | Phase condensée             |
|-------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| $U$         | $U = \frac{3}{2} nRT$  | $dU = C_V(T) dT$          | $dU \approx C_V(T) dT$      |
| $C_V$       | $C_V = \frac{3}{2} nR$ | $C_V(T) > \frac{3}{2} nR$ | $C_p \approx C \approx C_V$ |
| $H$         | $H = \frac{5}{2} nRT$  | $dH = C_p(T) dT$          | $dH \approx C_p(T) dT$      |
| $C_p$       | $C_p = \frac{5}{2} nR$ | $C_p(T) > \frac{5}{2} nR$ | $C_p \approx C \approx C_V$ |
| $C_p - C_V$ | $C_p - C_V = nR$       | $C_p - C_V = nR$          | $C_p - C_V \approx 0$       |
| $\gamma$    | $\gamma = 5/3$         | $\gamma(T)$               | $\gamma \approx 1$          |

## Réponses.

### Exercice 1.

$$1) W = R T_0 \ln 2 \quad 2) W = - R T_0 \ln \frac{V_f - b}{V_i - b} + a \left( \frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right) .$$

### Exercice 2.

$$2.a) W = 0 \quad 2.b) W = \alpha P_0 V_0 (T_0 - T_1) \quad 2.c) W = \frac{\chi T V_0}{2} (P_1^2 - P_0^2) .$$

### Exercice 3.

$$1) W = \frac{\chi T V}{2} (P_2^2 - P_1^2) = 5,13 \cdot 10^{-1} \text{ J} \quad 2) W_{qs} = P_1 V \ln \frac{P_2}{P_1} = 4,67 \cdot 10^2 \text{ J} .$$

### Exercice 4.

$$W_1 = 2 R T_A \ln 3 = 5,48 \cdot 10^3 \text{ J} ; W_2 = \frac{8}{3} R T_A = 6,65 \cdot 10^3 \text{ J} ; W_3 = 4 R T_A = 9,98 \cdot 10^3 \text{ J} .$$

### Exercice 5.

$$2.a) W_a = (k-1) P_0 V_0 \left[ \left( \frac{k+1}{2} \right) \chi_T P_0 - \alpha T_0 \right] \quad 2.b) W_b = \frac{k^2 - 1}{2} P_0 V_0 (\chi_T P_0 - \alpha T_0) .$$

### Exercice 6.

$$1) Q_v = (M_C + M_O) [A_0 (T_f - T_i) - A_1 \ln \frac{T_f}{T_i} - A_2 \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)] = 3,72 \cdot 10^3 \text{ J} \quad 2) \bar{c}_v = \frac{Q_v}{(M_C + M_O)(T_f - T_i)} = 1,33 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1} .$$

### Exercice 7.

$$L_{f,t} = L_{f,tn} + (c_l - c_s)(t - t_n) = 2,5 + 0,05 t \quad \text{pour } t \text{ en } ^\circ\text{C} \text{ et } L \text{ en cal.g}^{-1} .$$

### Exercice 8.

$$1) \theta = \theta_e + (\theta_0 - \theta_e) \exp \left( - \frac{a}{c} t \right) \quad 2) t_2 = t_1 \frac{\ln \frac{\theta_0 - \theta_e}{\theta_2 - \theta_e}}{\ln \frac{\theta_0 - \theta_e}{\theta_1 - \theta_e}} = 13,5 \text{ min} .$$

### Exercice 9.

$$1) \theta = \theta_1 + (\theta_0 - \theta_1) \exp \left( - \frac{k c}{\Gamma} t \right) \quad 2) \theta_2 = \frac{\Gamma \theta_0 + m c \theta_1}{\Gamma + m c} = 20,9^\circ \quad 3) c = \frac{\Gamma}{k t} \ln \frac{\theta_0 - \theta_1}{\theta - \theta_1} = 3,37 \text{ cal.}^\circ\text{C}^{-1}.\text{g}^{-1} = 1,41 \cdot 10^4 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} .$$

### Exercice 10.

1) Compression isotherme à  $2 T_0$ , pression maximale atteinte  $2 P_0$ .

$$3) W_1 = - P_0 V_0 = - 2,8 \cdot 10^3 \text{ J} ; Q_1 = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_0 V_0 = 9,8 \cdot 10^3 \text{ J} ; W_2 = 2 P_0 V_0 \ln 2 = 3,9 \cdot 10^3 \text{ J} ; Q_2 = - 2 P_0 V_0 \ln 2 = - 3,9 \cdot 10^3 \text{ J} ;$$

$$W_3 = 0 \text{ et } Q_3 = - \frac{1}{\gamma-1} P_0 V_0 = - 7,0 \cdot 10^3 \text{ J} .$$

$$4) \Delta U_{\text{cycle}} = 0 .$$

### Exercice 11.

$$Q = n R (T_2 - T_1) \frac{q - \gamma}{(\gamma - 1)(q - 1)} : 1) \text{ si } q > \gamma \text{ ou } q < 1 \text{ et } 2) \text{ si } 1 < q < \gamma .$$

### Exercice 12.

$$2) W = \frac{1}{\gamma-1} P_1 V_1 (2^{(\gamma-1)/\gamma} - 1) = 54,8 \text{ J} .$$

*Exercice 13.*

$$2) W = \frac{R}{\gamma - 1} [T_3 - T_2 + (\gamma - 1)(T_3 - T_1)] . \quad 3) r = 1 - \gamma \frac{T_3/T_1 - 1}{T_2/T_1 - 1} = r = 1 - \gamma \frac{a - 1}{a^\gamma - 1} = 0,296 \approx 30 \% .$$

*Exercice 14.*

$$U = U_0 + P V_0 .$$

*Exercice 15.*

$$\Delta T = - \frac{a}{2 C_{V,m}} \frac{P_1}{R T_1} = - 0,14 \text{ K} .$$

## SERIE D'EXERCICES 26 : THERMODYNAMIQUE : DEUXIEME PRINCIPE

### Pression et température thermodynamiques.

#### Exercice 1.

1. On se propose d'établir l'identification de la pression thermodynamique  $P_{\text{thermo}}$  à la pression  $P$  telle qu'elle a été définie jusqu'à présent dans le cas simple d'un système fermé et calorifugé évoluant de manière réversible au voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique.

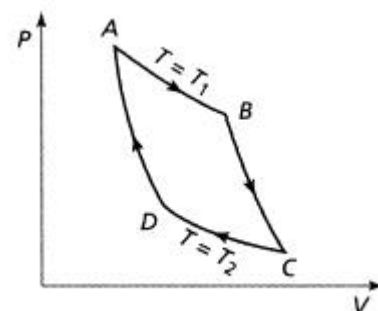
- Exprimer  $dU$  en fonction de  $P_{\text{thermo}}$  et  $V$  à l'aide de l'identité thermodynamique.
- Exprimer  $dU$  en fonction de  $P$  et  $V$  à l'aide du premier principe.
- Conclure.

2. On se propose d'établir l'identification de la température thermodynamique  $T_{\text{thermo}}$  à la température absolue  $T$  dans le cas d'un gaz parfait décrivant le cycle ci-contre, appelé cycle de Carnot. Pour décrire un tel cycle, le gaz est successivement en contact avec deux thermostats : l'un, la source chaude à la température  $T_1$  ; l'autre, la source froide à la température  $T_2$ , avec  $T_1 > T_2$  ; les transformations du gaz étant réversibles. Les transformations  $AB$  et  $CD$  sont donc des isothermes et les transformations  $BC$  et  $DA$  des adiabatiques (puisque'il n'y a pas d'échange thermique autrement qu'avec les deux thermostats).

- Montrer que les transferts thermiques  $Q_1$  et  $Q_2$  reçus par le gaz dans les transformations isothermes  $AB$  et  $CD$  vérifient l'égalité de Carnot-Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

- Calculer par étapes la variation d'entropie pour le cycle  $ABCD$  en utilisant les températures thermodynamiques  $T_{\text{thermo},1}$  et  $T_{\text{thermo},2}$  ; en déduire une relation analogue à la relation précédente mettant en jeu les températures thermodynamiques.
- Conclure.



### Calculs d'entropie, tables thermodynamiques.

#### Exercice 2 : entropie d'un gaz réel.

La table thermodynamique ci-contre donne l'entropie massique  $s$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  du dihydrogène dans un certain domaine de pression et de température.

On mènera les calculs avec 3 chiffres significatifs ; on donne  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

##### 1. Evolution à température constante.

Considérons une mole de dihydrogène passant à température constante de la pression  $P_1 = 10 \text{ bar}$  à la pression  $P_2 = 1 \text{ bar}$ . On se propose d'évaluer la variation d'entropie correspondante de deux façons différentes.

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes températures envisagées.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait.

##### 2. Evolution à pression constante.

Considérons cette fois une mole de dihydrogène passant à pression constante de la température  $T_1 = 90 \text{ K}$  à la température  $T_2 = 150 \text{ K}$ .

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes pressions envisagées.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait monoatomique pour lequel la capacité thermique molaire à pression constante est  $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$ .

3. Dans le domaine de pression et température envisagé, le dihydrogène se comporte-t-il comme un gaz parfait monoatomique ?

| $P \text{ (bar)}$ | 10   | 5    | 3    | 1    |
|-------------------|------|------|------|------|
| $T \text{ (K)}$   |      |      |      |      |
| 150               | 51,2 | 54,3 | 58,1 | 60,6 |
| 130               | 49,9 | 53,0 | 56,8 | 59,3 |
| 110               | 47,9 | 51,8 | 54,8 | 57,3 |
| 90                | 45,8 | 48,9 | 52,7 | 55,2 |

#### Exercice 3 : entropie d'une phase condensée.

1. Exprimer la variation d'entropie massique  $\Delta s$  pour l'évolution d'une phase condensée de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $c$  la capacité thermique massique supposée indépendante de  $T$ .

2. La table thermodynamique ci-contre donne les valeurs de l'entropie massique de l'eau liquide à différentes températures sous la pression atmosphérique. Vérifier l'accord entre la table et le modèle développé ci-dessus en calculant en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  la variation d'entropie massique lorsque l'eau à  $300 \text{ K}$  atteint successivement les températures  $320 \text{ K}$  ;  $340 \text{ K}$  ;  $350 \text{ K}$ .

On donne  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . On présentera les résultats dans un tableau (voir ci-contre) avec 3 chiffres significatifs. Conclure.

| température (K) | entropie massique de l'eau liquide ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|
| 300             | 0,395                                                                  |
| 320             | 0,664                                                                  |
| 340             | 0,918                                                                  |
| 350             | 1,039                                                                  |

|           | $\Delta s$ table | $\Delta s$ modèle |
|-----------|------------------|-------------------|
| 300 → 320 |                  |                   |
| 300 → 340 |                  |                   |
| 300 → 350 |                  |                   |

## Bilans entropiques : transferts thermiques.

### Exercice 4 : corps en contact avec un thermostat.

Un solide de capacité thermique  $m c$  constante, initialement à la température  $T_0$ , est mis en contact thermique avec une source de chaleur de température  $T_e$  invariable. Exprimer entre l'état initial et l'état final :

- la variation d'entropie du solide  $\Delta S_{\text{solide}}$  ;
- la variation d'entropie de la source  $\Delta S_{\text{source}}$  ;
- la création d'entropie : pour cela on appliquera la relation  $\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$  en adoptant deux points de vue :
  - le système est l'univers, constitué du solide et de la source ;
  - le système est le solide ;
- vérifier le signe de  $S_{\text{créée}}$  en prenant  $T_e = T_0 (1 + \varepsilon)$  (on rappelle pour  $\varepsilon \ll 1$  :  $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$  et  $(1+\varepsilon)^{-1} \approx 1 - \varepsilon + \varepsilon^2$ ).
- A.N. : On plonge un morceau de fer pour lequel  $m = 100 \text{ g}$ ,  $c = 460 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ,  $T_1 = 350 \text{ K}$ , dans un lac de température constante  $T_2 = 280 \text{ K}$ . Calculer la variation d'entropie du fer, celle du lac et la création d'entropie.

### Exercice 5 : cas de deux corps en contact thermique.

- Mélange de deux liquides.

On mélange, à pression constante, une masse  $m_1 = 0,5 \text{ kg}$  de pétrole, à la température  $\theta_1 = 77^\circ \text{C}$ , avec une masse  $m_2 = 2 \text{ kg}$  de pétrole à la température  $\theta_2 = 17^\circ \text{C}$ . On donne la chaleur massique du pétrole:  $c = 2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Déterminer littéralement, puis numériquement :

- la température d'équilibre  $T$  en fonction de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$  et  $T_2$  ;
- la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $c$  et  $T$ .

- Mélange d'un liquide et d'un solide.

On mélange, sous la pression atmosphérique,  $M_1 = 10 \text{ kg}$  d'eau, à la température  $\theta_1 = 27^\circ \text{C}$ , et  $M_2 = 1 \text{ kg}$  de glace, à la température  $\theta_2 = -10^\circ \text{C}$ . On donne la capacité thermique massique de l'eau :  $c_1 = 4,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  ; la capacité thermique massique de la glace :  $c_2 = 2,15 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  ; la chaleur latente (enthalpie massique) de fusion de la glace à  $T_0 = 273 \text{ K}$  :  $L = 336 \text{ J.g}^{-1}$ . Déterminer littéralement puis numériquement :

- la température d'équilibre  $T$  en fonction de  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $L$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_0$  ;
- la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction des données précédentes et de  $T$ .

## Bilans entropiques : transferts de volume.

### Exercice 6 : comparaison d'une détente de Joule - Gay Lussac et d'une détente isotherme réversible.

- Détente de Joule - Gay Lussac.

Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles d'un gaz parfait lors d'une détente de Joule - Gay Lussac si les deux compartiments ont même volume.

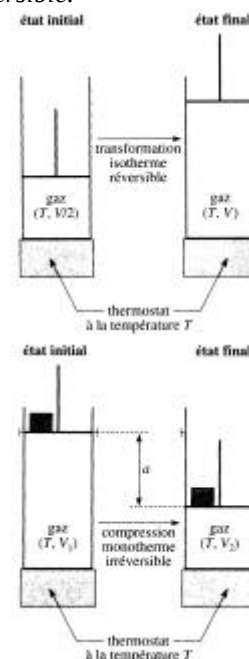
Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.

- Détente isotherme réversible.

Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles d'un gaz parfait lors de la détente isotherme réversible schématisée sur la figure ci-contre.

Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.

- Conclure quant à l'emploi des notations  $S_{\text{échangée}}$  et  $S_{\text{créée}}$  alors que l'on écrit  $\Delta S$ .



### Exercice 7 : évolution monotherme brutale.

- Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles de gaz parfait lors de la compression monotherme irréversible schématisée ci-contre, soit  $\Delta S_{\text{système}}$  en fonction de  $n$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .

- La pression finale  $P_2$  est fonction de la masse déposée sur le piston

( $P_2 = P_0 + M g / s$  où  $P_0$  est la pression atmosphérique et  $s$  la surface du piston).

Exprimer l'entropie d'échange  $S_{\text{échangée}}$  en fonction de  $P_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $T$  la température du thermostat.

- En déduire l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  en fonction de  $n$ ,  $V_1$  et  $V_2$  ; donner son signe (on posera  $V_2 = V_1(1-\varepsilon)$  et on se reportera à l'exercice 4.3.c) et conclure.

### Exercice 8.

Un cylindre diatherme (on dit aussi diathermane) fermé par un piston constitue un système perméable à la chaleur. Il contient une mole de gaz parfait dans l'état initial  $T_1 = 273 \text{ K}$ ,  $P_1 = 3,0.10^5 \text{ Pa}$ . Ce système est plongé dans un bain eau- glace constituant un thermostat à  $0^\circ \text{C}$ . On agit sur le piston mobile pour détendre réversiblement le gaz jusqu'à la pression  $P_2 = 1,0.10^5 \text{ Pa}$ .

On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ; l'enthalpie massique de fusion de la glace  $L_f = 334 \text{ J.g}^{-1}$  à  $0^\circ \text{C}$ .

- Déterminer la masse de glace apparaissant dans le thermostat.
- Calculer la variation d'entropie du gaz et celle du thermostat. Que vaut l'entropie créée ?

## Transformations du gaz parfait en diagramme de Clapeyron.

### Exercice 9 : évolution isentropique et évolution isotherme.

Considérons  $n$  moles de gaz parfait susceptible d'évoluer à partir d'un état d'équilibre  $E(P, V, T)$  de deux manières différentes :

- soit de manière isotherme réversible ;
- soit de manière adiabatique réversible (isentropique).

1. Evaluer dans le premier cas  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  en fonction de  $P$  et  $V$  ; évaluer dans le deuxième cas  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  en fonction de  $P$ ,  $V$  et

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

2. Interpréter ce résultat dans le diagramme de Clapeyron : sachant que  $\gamma > 1$ , comparer en  $E$  la pente d'une isentropique avec celle d'une isotherme.

### Exercice 10.

Un gaz parfait ( $n$  moles) passe de l'état  $A(V_0, T_0)$  à un état  $B(2V_0, T_0)$  par une transformation réversible en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température  $T_e > T_0$ .

1. En raisonnant sur le système global gaz parfait - source, que peut-on dire de la variation d'entropie ? En déduire l'expression du transfert thermique  $Q$  échangé par le gaz parfait avec la source en fonction des données.
2. On peut retrouver ce résultat en visualisant une telle transformation monotherme en coordonnées de Clapeyron : transformation adiabatique réversible de l'état  $A$  à l'état  $E$ , transformation isotherme réversible à la température  $T_e$  de l'état  $E$  à l'état  $F$ , transformation adiabatique réversible de l'état  $F$  à l'état  $B$ . Représenter ce diagramme et en déduire  $Q$ .

### Exercice 11.

Calculer la variation d'énergie interne et la variation d'entropie pour chacune des transformations du cycle réversible d'une mole d'un gaz parfait dont on a tracé le graphe en coordonnées de Clapeyron :  $AB$  isochore de  $(P_A, T_A)$  à  $P_B > P_A$  ;  $BC$  isotherme ;  $CA$

isobare. Les résultats seront donnés en fonction de  $T_A$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  supposé indépendant de la température.

## Entropie de mélange.

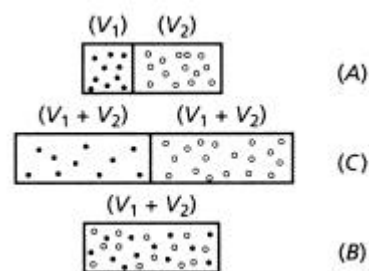
On admettra le théorème de Gibbs :

*L'entropie d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ses constituants supposés séparés, à la température du mélange, et sous des pressions égales aux pressions partielles qu'ils exercent dans le mélange.*

### Exercice 12 : diffusion isobare et isotherme de deux gaz parfaits l'un dans l'autre.

Soient  $n_1$  moles d'un gaz parfait  $G_1$  dans un volume  $V_1$  et  $n_2$  moles d'un gaz parfait  $G_2$  dans un volume  $V_2$  juxtaposés, sous la même pression  $P$  et la même température  $T$ , l'ensemble constituant un système isolé (figure A). On retire la cloison qui les sépare. On suppose que le mélange des gaz ainsi réalisé (figure B) est idéal (voir chapitre I .VI.) : on néglige les interactions entre les molécules de  $G_1$  et de  $G_2$ .

1. Exprimer les pressions partielles de  $G_1$  et  $G_2$  dans le mélange, respectivement  $P_1$  et  $P_2$ , en fonction de  $P$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant la diffusion d'un gaz dans l'autre en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$  : on envisagera pour ce calcul un état intermédiaire  $C$  où les gaz sont séparés sous les pressions  $P_1$  et  $P_2$ , à la température  $T$ , ils occupent alors chacun un volume  $V_1 + V_2$  (figure C). Commenter le signe de cette variation.



## Interprétation statistique de l'entropie.

### Exercice 13 : système à deux niveaux.

Soit un système constitué de  $N$  particules en équilibre à la température  $T$  et dont chacune peut avoir deux valeurs d'énergie  $E_1$  ou  $E_2$ , avec  $E_2 > E_1$  (système à deux niveaux). Soit  $N_1$  le nombre de particules d'énergie  $E_1$  et  $N_2$  le nombre de particules d'énergie  $E_2$ . Nous supposons que la répartition sur les niveaux d'énergie suit la loi statistique de Boltzmann (voir le cours II.III.2.) :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

1. Exprimer l'énergie interne  $U$  en fonction de  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$  et sa différentielle  $dU$  en fonction de  $dN_1$  et  $\Delta E = E_2 - E_1$ .
2. Exprimer l'entropie du système  $S$  en fonction de  $k_B$ ,  $N$  et  $N_1$  en admettant l'expression de la formule de Stirling pour  $n$  grand :  $\ln(n!) = n \ln n$ . Exprimer alors la différentielle de l'entropie  $dS$  en fonction de  $\Delta E$ ,  $dN_1$  et  $T$ .
3. Montrer que l'on retrouve l'identité thermodynamique.

## Réponses.

### Exercice 1.

$$1.a) dU = -P_{\text{thermo}} dV. 1.b) dU = -P dV. 1.c) P_{\text{thermo}} = P. 2.a) \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. 2.b) \frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} + \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} = 0. 2.c) T_{\text{thermo}} = T.$$

### Exercice 2.

$$1.a) \Delta S = m \Delta s = 18,8 \text{ J.K}^{-1}. 1.b) \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 19,1 \text{ J.K}^{-1}. 2.a) \Delta S = m \Delta s = 10,8 \text{ J.K}^{-1}. 2.b) \Delta S = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 10,6 \text{ J.K}^{-1}. \\ 3) \text{ au 1) : } \frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 6 \% \text{ et au 2) : } \frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 2 \% : \text{modèle du GPM correct.}$$

### Exercice 3.

$$1) \Delta S_{\text{modèle}} = c \ln \frac{T_2}{T_1} \quad 2) \text{ Le tableau ci-dessous montre que le modèle est correct :}$$

|                       | $\Delta s$ table | $\Delta s$ modèle |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 300 $\rightarrow$ 320 | 0,269            | 0,269             |
| 300 $\rightarrow$ 340 | 0,523            | 0,523             |
| 300 $\rightarrow$ 350 | 0,644            | 0,644             |

### Exercice 4.

$$1) \Delta S_{\text{solide}} = m c \ln \frac{T_e}{T_0}. 2) \Delta S_{\text{source}} = m c \left( \ln \frac{T_0}{T_e} - 1 \right). 3.a) b) S_{\text{créée}} = m c \left( \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{T_0}{T_e} - 1 \right). 3.c) S_{\text{créée}} \approx m c \frac{\epsilon^2}{2} > 0. \\ 4) \Delta S_{\text{fer}} = -10,3 \text{ J.K}^{-1}; \Delta S_{\text{flac}} = +11,5 \text{ J.K}^{-1}; S_{\text{créée}} = 1,2 \text{ J.K}^{-1} > 0.$$

### Exercice 5.

$$1.a) T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 302 \text{ K}. 1.b) \Delta S = c \left( m_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 \ln \frac{T}{T_2} \right) = 15,4 \text{ J.K}^{-1} > 0. \\ 2.a) T = \frac{M_1 c_1 T_1 + M_2 [ (c_1 - c_2) T_0 + c_2 T_2 - L ]}{(M_1 + M_2) c_1} = 290 \text{ K}. 2.b) \Delta S = M_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + M_2 \left( c_2 \ln \frac{T_0}{T_2} + \frac{L}{T_0} + c_1 \ln \frac{T}{T_0} \right) = 141 \text{ J.K}^{-1} > 0.$$

### Exercice 6.

$$1) \Delta S = n R \ln 2; S_{\text{échangée}} = 0; S_{\text{créée}} = n R \ln 2. 2) \Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln 2; S_{\text{créée}} = 0; S_{\text{échangée}} = n R \ln 2.$$

### Exercice 7.

$$1) \Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}. 2) S_{\text{échangée}} = \frac{P_2 (V_2 - V_1)}{T}. 3) S_{\text{créée}} = n R \left( \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \approx n R \frac{\epsilon^2}{2} > 0.$$

### Exercice 8.

$$1) m_{\text{glace}} = \frac{RT_1}{L_f} \ln \frac{P_1}{P_2} = 7,5 \text{ g}. 2) \Delta S_{\text{gaz}} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 9,1 \text{ J.K}^{-1}; \Delta S_{\text{thermostat}} = -R \ln \frac{P_1}{P_2} = -9,1 \text{ J.K}^{-1}; S_{\text{créée}} = 0.$$

### Exercice 9.

$$1) \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V} \text{ et } \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{P}{V}, \text{ avec } \gamma > 1.$$

### Exercice 10.

$$1) 2) Q = n R T_e \ln 2 \text{ (pour l'isotherme à } T_0 : Q_{AB} = n R T_0 \ln 2 : Q \text{ dépend du chemin suivi).}$$

### Exercice 11.

$$\Delta U_{AB} = \frac{R T_A}{\gamma - 1} \left( \frac{P_B}{P_A} - 1 \right); \Delta S_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_B}{P_A}; \Delta U_{BC} = 0; \Delta S_{BC} = R \ln \frac{P_B}{P_A}; \Delta U_{CA} = -\frac{R T_A}{\gamma - 1} \left( \frac{P_B}{P_A} - 1 \right); \Delta S_{CA} = \frac{R \gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B} \\ \text{(on vérifie } \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ et } \Delta S_{\text{cycle}} = 0).$$

*Exercice 12.*

$$1) P_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P \text{ et } P_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P . 2) \Delta S_{AB} = R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0 .$$

*Exercice 13.*

$$1) U = N_1 E_1 + N_2 E_2 \text{ d'où } dU = -dN_1 \Delta E . 2) S \approx k_B ( N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1) ) \text{ d'où } dS = -dN_1 \frac{\Delta E}{T} .$$

$$3) dS = \frac{dU}{T} .$$

---

## Exercices thermodynamique premier et deuxième principe

---

### Exercice 0 énergie interne - travail – chaleur ; Changement d'état

**q. 1.** Un m<sup>3</sup> d'air (assimilé à un gaz parfait) sous une pression  $P_1 = 10$  bar subit une détente à température constante ; la pression finale est de  $P_2 = 1$  bar. Déterminer le travail et le transfert thermique échangés par le gaz avec le milieu extérieur au cours de cette détente.

**q. 2.** Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'hélium (gaz parfait monoatomique) dans les conditions ( $P_1, V_1$ ). On opère une compression adiabatique de façon réversible qui amène le gaz dans les conditions ( $P_2, V_2$ ).

Sachant que  $P_1 = 1$  bar ;  $V_1 = 10$  L ;  $p_2 = 3$  bar. Déterminer :

- le volume final  $V_2$
- le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur
- la variation d'énergie interne du gaz
- déduire la variation de température du gaz sans calculer sa température initiale.

On donne :  $\gamma = C_p/C_v = 5/3$  ;  $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**q. 3.** Calculer la variation d'énergie interne de chacun des systèmes suivants :

- un système absorbe  $Q = 2$  kJ tandis qu'il fournit à l'extérieur un travail  $W = 500$  J.
- un gaz maintenu à volume constant cède  $Q = 5$  kJ.
- la compression adiabatique d'un gaz s'accomplit par un travail  $W = 80$  J

---

### Exercice 1 détente irréversible d'un gaz dans l'atmosphère ( énergie interne, enthalpie, entropie)

On considère un gaz parfait diatomique qui occupe un récipient calorifugé de volume  $V_0$  sous la pression  $p_0$  à la température  $T_0$ .  $p_0$  est la pression à l'extérieure du récipient. On ouvre le robinet et le gaz se détend irréversiblement dans l'atmosphère.  $\gamma = 1,4 = 7/5$

- Exprimer la température  $T_1$  du gaz résiduel en fonction de  $T_0$ .
- Exprimer la variation de l'énergie interne en fonction de  $p_0, V_0, T_0$  et  $\gamma$ .
- Même question pour l'enthalpie et l'entropie

---

### Exercice 2 cycle décrit par un gaz parfait : rendement

Une mole de gaz parfait subit les transformations réversibles suivantes :

état (1) à état (2) compression adiabatique ; état (2) à état (3) dilatation à pression constante ; état (3) à état (4) détente adiabatique ; état (4) à état (1) refroidissement à volume constant. Chaque état est défini par la pression  $P_i$ , la température  $T_i$  et le volume  $V_i$  (i variant de 1 à 4).

On appelle  $\gamma$  le rapport des chaleurs molaires  $C_p/C_v$ . On définit  $a = V_1/V_2$  et  $b = V_4/V_3$ .

**1.** Représenter sommairement le cycle sur un diagramme de Clapeyron.

- Donner les expressions de la pression, du volume et de la température pour les états (2), (3) et (4), en fonction de  $P_1, V_1, T_1, a$  et  $b$ .

- Calculer numériquement ces valeurs.

**2.** Calculer les travaux et chaleurs échangés pour toutes les transformations subies. Préciser notamment le sens des échanges.

**3.** Proposer une expression pour le rendement  $\eta$  d'un moteur fonctionnant suivant ce cycle, en fonction des travaux et chaleurs échangés.

- Donner l'expression du rendement  $\eta$  en fonction de  $\gamma, a$  et  $b$ .

- Calculer  $\eta$  et vérifier la valeur trouvée.

Données :  $\gamma = 1,4$  ;  $P_1 = 1,0 \cdot 10^5$  Pa ;  $a = 9$  ;  $T_1 = 300$  K ;  $b = 3$  ;  $C_v = 20,8$  J/K/mol

---

### Exercice 5 Evolution polytropique de l'unité de masse d'un gaz parfait. (noncorrigé)

Une évolution polytropique est définie par la relation :  $T ds = c dT$  (  $s$  étant l'entropie massique,  $T$  la température thermodynamique absolue ) où  $c$  est la capacité thermique vraie de cette évolution, on supposera  $c$  constante.

**P1)** Démontrer qu'au cours d'une telle évolution on a :  $P \cdot v^k = \text{constante}$ . Exprimer  $k$  en fonction des capacités thermiques  $c_v, c_p$  et  $c$ .

**P2)** Préciser les valeurs à donner à l'exposant  $k$ , et celle de  $c$  correspondantes pour que l'évolution polytropique représente une isotherme, une isobare, une isochore ou une isentropique.

**P3)** Donner l'allure d'une évolution polytropique en diagramme ( T , s ) : on supposera  $c > 0$ . Préciser la nature de cette courbe. Si l'on considère une évolution polytropique réversible où la température évolue de  $T_1$  à  $T_2 > T_1$ , représenter graphiquement, en diagramme ( T , s ), la quantité de chaleur massique, notée  $q_{1-2}$ , échangée lors de cette évolution. Données numériques:  $c_v = 1,5 R$ ,  $c_p = 2,5 R$  et  $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 6 entropie échangée- entropie créée

Calorimétrie : Un vase calorifugé contient  $m_1=200\text{g}$  de liquide de capacité thermique massique  $c_1=2850 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à la température  $t_1 = 20^\circ\text{C}$ . On y plonge rapidement un bloc de cuivre de masse  $m_2=250\text{g}$  ( $c_2=390 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) pris initialement à la température  $t_2 = 80^\circ\text{C}$ . La capacité thermique du récipient est  $C_3=150 \text{ JK}^{-1}$  est soigneusement refermé.

1. Déterminer la température d'équilibre.
2. Calculer la variation globale d'entropie au cours de cette opération.
3. On retire le couvercle et on laisse l'ensemble se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante  $20^\circ\text{C}$ . Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble {vase + liquide + cuivre}. Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble {vase + liquide + cuivre + milieu extérieur}. Conclure

### EXERCICE 7 Compression et détente d'un gaz parfait avec travail extérieur

On considère un cylindre d'axe vertical, de section intérieure  $S = 100 \text{ cm}^2$ . Dans ce cylindre peut coulisser un piston de masse  $M = 51\text{kg}$ . La pression atmosphérique extérieure est  $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$ . Dans tout le problème, on néglige les pertes d'énergie par frottements. Tous les corps à l'état gazeux pourront être modélisés comme des gaz parfaits.

Dans un état initial A un opérateur maintient le piston de telle sorte qu'il limite dans le cylindre un espace libre de hauteur  $h_0 = 1 \text{ m}$ , rempli de gaz parfait monoatomique à la température  $t_0 = 0$  et à la pression  $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$ . On prendra :  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

On revient à l'état initial A, le cylindre ne contenant plus que le gaz parfait monoatomique. Sans se préoccuper, maintenant, du mode opératoire, on réalise le cycle de transformations réversibles suivant :

compression adiabatique permettant d'atteindre une pression de  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ; puis refroidissement à pression constante jusque  $t_0 = 0$ ; enfin, détente isotherme permettant de retrouver l'état A.

1. Représenter, aussi exactement que possible, le cycle dans un plan de coordonnées ( P , V ).
2. Calculer le travail total échangé entre le gaz et le milieu extérieur au cours d'un cycle. Ce cycle pouvant être réalisé avec la seule source de chaleur à la température  $t_0$ , montrer que le signe de ce travail satisfait au second principe de la thermodynamique quant à l'existence de machines monothermes.
3. On envisage le cycle décrit dans le sens inverse du sens précédent. Calculer le rendement thermique de la machine fonctionnant réversiblement selon ce cycle. Si l'on voulait réaliser ce cycle à l'aide de deux sources de chaleur; quelles seraient nécessairement les températures de ces deux sources ?

Quel serait le rendement de Carnot correspondant ?

### CORRIGE Exercices thermodynamique premier et deuxième principe

#### corrigé 0 énergie interne - travail - chaleur

isotherme : à n et T constante  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  d'où  $V_2 = V_1 p_1 / p_2 = 10 \text{ m}^3$ .

travail élémentaire des forces de pression  $-pdV = -nRT / V dV = -nRT d(\ln V)$  ; intégrer entre  $V_1$  et  $V_2$ .

$$W_1 = - \int_1^2 P dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 d(\ln V) = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \text{ avec } nRT = p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ et } p_1 = 10^6 \text{ Pa ; } v_1 = 1 \text{ m}^3 ;$$

$V_2 / V_1 = 10$  ;  $W = - 10^6 \ln 10 = - 2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$ . L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température ; si T = cte alors  $\Delta U = 0$  or  $\Delta U = W + Q$  donc  $Q = - W = 2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$

adiabatique :  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$  s'écrit  $(V_2 / V_1)^\gamma = p_1 / p_2 = 0,333$  avec  $\gamma = 5/3$  ;  $V_2 / V_1 = 0,3333^{(3/5)} = 0,517$

$V_2 = 5,17 \text{ L}$ . travail élémentaire des forces de pression  $-pdV$  avec  $p = Cte / V^\gamma$ . intégrer entre  $V_1$  et  $V_2$ .

$$W = -Cte \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

pression en pascal, volume en  $\text{m}^3$ .  $W = (3 \cdot 10^5 * 5,17 \cdot 10^{-3} - 10^6 * 10^{-2}) / (1,666 - 1) = 2125 \text{ J}$ .

adiabatique donc  $Q = 0$  ;  $\Delta U = W + Q = W$  ;  $\Delta U = nR \Delta T$

avec  $n = 2 / \text{masse molaire hélium} = 2/4 = 0,5$  :  $\Delta T = 2125 / (0,5 * 8,32) = 511 \text{ K}$ .

variation interne d'énergie :  $\Delta U = W + Q$  ; absorbe  $2000 \text{ J}$  donc  $Q = + 2000 \text{ J}$  ; fournit un travail donc  $W = - 500 \text{ J}$  ;

$\Delta U = +1500 \text{ J}$ .

volume constant donc pas de travail des forces de pression  $W = 0$  ; cède donc  $Q = -5000 \text{ J}$  ;  $\Delta U = -5000 \text{ J}$ .  
adiabatique donc  $Q = 0$  et  $W = 80 \text{ J}$  ;  $\Delta U = +80 \text{ J}$ .

### corrigé 1 détente irréversible d'un gaz dans l'atmosphère

Travail reçu par le gaz : travail élémentaire reçu par le gaz lors d'une transformation élémentaire quelconque  $\delta W = -p_0 dV$  d'où  $W = -p_0 (V_1 - V_0)$ ,  $V_1$  étant le volume du gaz détendu dans l'atmosphère sous la pression  $p_0$ .  
équation des gaz parfait : initial :  $3p_0 V_0 = nRT_0$  (1) ; final :  $p_0 V_1 = nRT_1$  (2) ; (2) divisé par (1) donne  $V_1 = 3V_0 T_1 / T_0$ .  
repport dans l'expression du travail :  $W = -p_0 V_0 (3T_1 / T_0 - 1)$

exprimer de 2 manières différentes l'énergie interne :  $\Delta U = W + Q$  avec  $Q = 0$ , système calorifugé.

$$\Delta U = -p_0 V_0 (3T_1 / T_0 - 1) \quad (3) \quad \Delta U = nC_{vm} (T_1 - T_0) \quad n = 3p_0 V_0 / (RT_0) \text{ et } C_{vm} = R / (\gamma - 1) = 2,5 R$$

$$\Delta U = 3p_0 V_0 / [T_0 (\gamma - 1)] (T_1 - T_0) = 3p_0 V_0 / (\gamma - 1) (T_1 / T_0 - 1) \quad (4)$$

$$\text{écrire (3) = (4) d'où : } -3T_1 / T_0 + 1 = 3 / (\gamma - 1) (T_1 / T_0 - 1)$$

$$T_1 = T_0 (\gamma + 2) / (3\gamma) = 17 / 21 T_0. \text{ la température finale du gaz diminue.}$$

énergie interne, enthalpie:

$$3T_1 / T_0 = 17 / 7 ; \quad 3T_1 / T_0 - 1 = 10 / 7 ; \quad \Delta U = -10p_0 V_0 / 7 ; \quad \Delta H = \gamma \Delta U = -2p_0 V_0.$$

$$\text{entropie : } dU = TdS - pdV = nC_{vmd}T ; \quad dS = nC_{vmd} / T dT + p/T dV = nC_{vmd} / T dT + nR/V dV$$

$$\text{pour la transformation globale: } \Delta S = nC_{vm} \ln(T_1/T_0) + nR \ln(V_1/V_0), \quad n = 3p_0 V_0 / (RT_0) ; \quad V_1/V_0 = 3T_1 / T_0 = 17 / 7 ;$$

$$C_{vm} = 2,5 R. \quad \Delta S = 3p_0 V_0 / T_0 [2,5 \ln(17/21) + \ln(17/7)]$$

### corrigé 2 cycle décrit par un gaz parfait : rendement

compression adiabatique :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \text{ soit } P_2 = P_1 (V_1 / V_2)^\gamma = P_1 a^\gamma. P_2 = 10^5 * 9^{1,4} = 2,167 \cdot 10^6 \text{ Pa.}$$

$$V_1 / V_2 = a \text{ d'où } V_2 = V_1 / a. \text{ avec } P_1 V_1 = RT_1 \text{ soit } V_1 = 8,31 * 300 / 10^5 = 0,025 \text{ m}^3. \text{ et } V_2 =$$

$$RT_1 / (aP_1) = 0,025 / 9 = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$P_2 V_2 = RT_2 \text{ soit } T_2 = P_1 a^\gamma RT_1 / (aRP_1) ; T_2 = a^{\gamma-1} T_1 = 9^{0,4} * 300 = 722,4 \text{ K.}$$

dilatation à  $P = \text{Cte}$  :  $P_3 = P_2$  ;  $V_3 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  (calcul ci dessous)

$$P_3 V_3 = RT_3 \text{ d'où } T_3 = P_2 V_3 / R = P_1 a^\gamma V_1 / (Rb) ; T_3 = 10^5 * 9^{1,4} * 0,025 / (8,3 * 3) = 2176 \text{ K.}$$

$$\text{détente adiabatique : } P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma \text{ soit } P_4 = P_3 (V_3 / V_4)^\gamma = P_3 / b^\gamma = P_1 (a/b)^\gamma ; P_4 = 10^5 * 3^{1,4} = 4,65 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

$$V_4 / V_3 = b \text{ d'où } V_3 = V_4 / b = V_1 / b = 0,025 / 3 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{avec } P_4 V_4 = RT_4 \text{ soit } T_4 = P_4 V_1 / R = P_1 (a/b)^\gamma V_1 / R. T_4 = 10^5 * 3^{1,4} * 0,025 / 8,31 = 1402 \text{ K.}$$

travail et chaleur échangés (1) --> (2) : adiabatique, donc pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

$$\text{travail : } W_{12} = (P_2 V_2 - P_1 V_1) / (\gamma - 1) ; W_{12} = (21,67 \cdot 10^5 * 2,77 \cdot 10^{-3} - 10^5 * 0,025) / 0,4 = 8756 \text{ J. (reçu)}$$

travail et chaleur échangés (2) --> (3) : pression constante donc  $W_{23} = -P_2 (V_3 - V_2)$

$$W_{23} = -21,67 \cdot 10^5 (8,33 - 2,77) \cdot 10^{-3} = -12048 \text{ J (cédé à l'extérieur)}$$

$$\text{variation d'énergie interne du gaz } C_v (T_3 - T_2) ; \Delta U = 20,8 (2176 - 722,4) = 30235 \text{ J}$$

$$Q_{23} = \Delta U - W_{23} = 30235 - (-12048) = 42283 \text{ J (reçu)}$$

Travail et chaleur échangés (3) --> (4) : adiabatique, donc pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

$$\text{travail : } W_{34} = (P_4 V_4 - P_3 V_3) / (\gamma - 1)$$

$$W_{34} = (4,65 \cdot 10^5 * 25 \cdot 10^{-3} - 21,67 \cdot 10^5 * 8,33 \cdot 10^{-3}) / 0,4 = -16065 \text{ J. (perdu)}$$

travail et chaleur échangés (4) --> (1) : volume constant donc  $W_{41} = 0$

$$\text{la chaleur échangée est égale à la variation d'énergie interne du gaz : } Q_{41} = C_v (T_1 - T_4)$$

$$Q_{41} = 20,8 (300 - 1402) = -22921 \text{ J. (cédé à l'extérieur)}$$

rendement : il représente le taux de conversion en travail de l'énergie thermique reçue.

$$\text{énergie thermique reçue} = 42283 \text{ J ; travail fourni - travail reçu : } -16065 - 12048 + 8756 = -19357 \text{ J}$$

$$\text{rendement} = -(-19357) / 42283 = 0,46. \text{ autre méthode : } 1 + Q_2 / Q_1 \text{ avec}$$

$$Q_1 \text{ chaleur reçue et } Q_2 \text{ chaleur cédée. } 1 + (-22921) / 42283 = 1 - 0,54 = 0,46.$$

### corrigé 6 entropie échangée- entropie créée

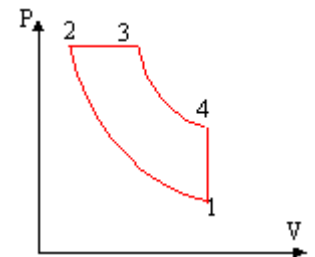
Le transfert thermique s'effectue sous pression constante: rechercher la variation d'enthalpie  $\Delta H$

le vase est calorifugé :  $\Delta H = 0$  ; il n'y a pas de changement d'état physique :  $\sum m_i c_i \Delta T_i = 0$

on effectue des différences de température, on peut conserver les degrés Celcius.

$$\text{liquide : } m_1 c_1 (T_e - T_1) = 0,2 * 2850 (T_e - 20) = 570 T_e - 11400.$$

$$\text{cuivre : } m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0,25 * 390 (T_e - 80) = 97,5 T_e - 7800.$$



vase :  $C_3 (T_e - T_1) = 150 (T_e - 20) = 150 T_e - 3000$ .

faire la somme, résoudre l'équation à une inconnue  $T_e$

$570 T_e - 11400 + 97,5 T_e - 7800 + 150 T_e - 3000 = 0$ ,  $817,5 T_e = 22200$ ,  $T_e = 27,16^\circ\text{C}$ .

variation d'entropie lors du refroidissement du cuivre (phases condensées incompressibles)

$$\Delta S = \sum m_i c_i \ln [T_e / T_i]$$

on fait des rapports de températures, mettre les températures en kelvin

liquide :  $m_1 c_1 \ln (T_e / T_1) = 0,2 \cdot 2850 \ln (300,16 / 293) = 13,76 \text{ J K}^{-1}$ .

cuivre :  $m_2 c_2 \ln (T_e / T_2) = 0,25 \cdot 390 \ln (300,16 / 353) = -15,8 \text{ J K}^{-1}$ .

vase :  $C_3 \ln (T_e / T_1) = 150 \ln (300,16 / 293) = 3,62 \text{ J K}^{-1}$ .

total :  $1,58 \text{ J K}^{-1}$ . valeur positive donc entropie créée lors d'une transformation irréversible.

même méthode de calcul de la variation d'entropie du système { vase + cuivre + liquide }

entropie échangée entre le système et l'extérieur

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2 + C_3) \ln [T_1 / T_e] = 817,5 \ln (293 / 300,16) = -19,73 \text{ J K}^{-1}.$$

variation d'entropie lors du transfert thermique du système vers l'extérieur

$$\Delta S = -\Delta Q_p / T_1 = \sum m_i c_i \Delta T_i / T_1 = -817,5 (293 - 300,16) / 293 = 19,977 \text{ J K}^{-1}.$$

variation d'entropie de l'univers :  $19,977 - 19,73 = 0,24 \text{ J K}^{-1}$ .

Une valeur positive donc entropie créée lors d'une transformation irréversible.

## SOLUTION 7 Compression et détente d'un gaz parfait avec travail extérieur

1. Première partie Voir chapitre Premier principe 2. Deuxième partie Voir chapitre Premier principe

3. Troisième partie Voir chapitre Changement d'état

### 4. Quatrième partie

4.1. état A ( $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_0 = 10 \text{ L}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$ ); état B ( $P_1 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_1 = 7,84 \text{ L}$ ,  $T_1 = 321 \text{ K}$ ); état C ( $P_1 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_1' = 6,67 \text{ L}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ )

Transformation AB : adiabatique réversible; CA : isotherme réversible.

$$4.2. W = W_1 + W_2 + W_3 \text{ avec } W_1 = -\int_A^B P dV; W_1 = -\int_B^C P dV;$$

$$W_1 = -\int_C^A P dV. W_2 = P_1 (V_B - V_C) = 175,5 \text{ J}.$$

$$W_1 = -P_0 V_0^\gamma \int_A^B \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1} = 264 \text{ J};$$

$$W_3 = P_0 V_0 \int_A^C \frac{dV}{V} = P_0 V_0 \ln \frac{V_C}{V_A} = -405 \text{ J} \text{ soit } W = 34,5 \text{ J}.$$

Cela vérifie le second principe : au cours d'un cycle monotherme le système reçoit nécessairement du travail ( $W > 0$ ) car il est impossible de fabriquer un moteur cyclique avec une seule source de chaleur.

4.3. Le cycle est maintenant décrit en sens inverse.

AC : compression isotherme réversible; le système reçoit du travail et fournit de la chaleur.

CB : chauffage isobare; le système reçoit de la chaleur.

BA : détente adiabatique réversible; le système fournit du travail.

Une machine thermique fonctionnant réversiblement suivant ce cycle pourrait théoriquement fournir 34,5 J en travail.

La chaleur fournie l'est au cours de la transformation CB et vaut  $Q = m C_p (T_B - T_C)$  soit

$$Q = \frac{10^5 \cdot 10^{-2}}{8,32 \cdot 273} \cdot 5 \cdot 8,32 \cdot (321 - 273) = 441,7 \text{ J}. \text{ Le rendement est : } \eta = \frac{W}{Q} = 7,8\%.$$

Si le système fonctionnait avec deux sources, celles-ci auraient nécessairement pour températures  $T_0 = 273 \text{ K}$  et  $T_1 =$

$$321 \text{ K}. \text{ Le rendement de Carnot serait } \eta' = 1 - \frac{273}{321} = 15\%$$

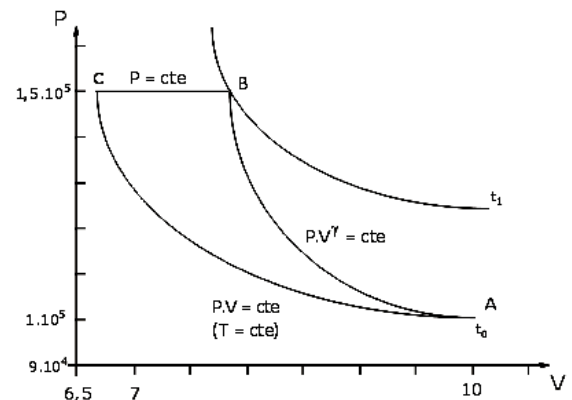


figure 1