

PROBLÈMES DE
THERMODYNAMIQUE (L2)
et leurs corrigés

Christian Carimalo

Novembre 2004

I. Un bloc de cuivre de 100 grammes porté à une température de 0°C est plongé dans 50 grammes d'eau à 80°C . Le système atteint une température d'équilibre T . On supposera que l'ensemble Eau + Cuivre est isolé (on ne tient pas compte des parois du récipient). La chaleur massique C_{Cu} du cuivre (capacité calorifique par unité de masse) est de $400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, celle de l'eau C_{eau} est de $4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Elles sont supposées constantes et indépendantes de la température. Pour l'application numérique, on prendra $C_{\text{eau}} = 4000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la température d'équilibre T .

II. Un gaz d'équation d'état $V = V(T, P)$ a pour coefficient de dilatation thermique isobare $\alpha = R/PV$ et pour coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = RT/V^2 P$ où R est la constante des gaz parfaits (constante de Mayer). Donner en fonction de α et de χ_T l'expression de la différentielle dV du volume du gaz en fonction de dT et dP . Par intégration, en déduire l'équation d'état du gaz sachant que pour $V = 2b$ on a $T = bP/R$. On rappelle les définitions des coefficients α et χ_T :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

III. x moles d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire m sont comprimées dans un compresseur composé d'un cylindre et d'un piston. Le compresseur a une masse M et une chaleur massique C . Ce compresseur est thermiquement isolé de l'extérieur. Le gaz passe de l'état $A(T_1, V_1)$ à l'état $B(T_2, V_2)$ de façon quasi-statique et réversible. Les parois du compresseur absorbent de la chaleur de manière réversible ce qui implique qu'à tous les instants la température de l'ensemble gaz + compresseur est uniforme.

1°) Déterminer la quantité de chaleur reçue par le métal du compresseur lors d'une variation dT de sa température.

2°) Quel est le travail élémentaire reçu par le gaz lors d'une variation dV de son volume ?

3°) Quelle est la capacité calorifique à volume constant C_v des x moles du gaz monoatomique ?

4°) Quelle est la variation d'énergie interne du gaz pour des variations dT et dV de sa température et de son volume, respectivement ?

5°) A l'aide du premier principe appliqué au gaz, déterminer l'équation différentielle liant la température du gaz à son volume.

6°) Déduire par intégration de cette équation la température finale du gaz en fonction de R , C , x , T_1 , V_1 , V_2 et M .

IV. Dans un moteur de Stirling, une mole d'un gaz parfait diatomique de chaleur molaire à volume constant C_v parcourt de façon quasi-statique et réversible le cycle A_1, A_2, A_3, A_4 comprenant

- une transformation isochore où le gaz passe de l'état $A_1(T_1, V_1, P_1)$ à l'état $A_2(T_2, V_1, P_2)$ avec $T_2 > T_1$;
- une transformation isotherme où le gaz passe de l'état A_2 à l'état $A_3(T_2, V_2, P_3)$;
- une transformation isochore où le gaz passe de l'état A_3 à l'état $A_4(T_1, V_2, P_4)$;
- la compression isotherme A_4A_1 .

Les données du cycle sont : les températures extrêmes T_1 et T_2 , le volume V_2 , le taux de compression $a = \frac{V_2}{V_1}$. Dans la gamme de températures entre T_1 et T_2 , on prendra $C_v = \frac{5R}{2}$.

1°) Dessiner le cycle dans le diagramme (P, V) (diagramme de Clapeyron). Pour quelle raison ce cycle est-il moteur ?

2°) Déterminer les pressions P_1, P_2, P_3 et P_4 en fonction de T_1, T_2, V_2, a et R .

3°) Calculer les travaux $W_{12}, W_{23}, W_{34}, W_{41}$ reçus par le gaz sur chaque branche du cycle, en fonction des données.

4°) Calculer les chaleurs $Q_{12}, Q_{23}, Q_{34}, Q_{41}$ reçues par le gaz sur chaque branche du cycle, en fonction des données. Préciser sur quelles branches le gaz reçoit effectivement de la chaleur.

5°) Le rendement du cycle est $\eta = \frac{-W}{Q_{12} + Q_{23}}$ où W est le travail total reçu par le gaz à la fin du cycle. Calculer η en fonction de T_1, T_2 et a .

6°) Application numérique. On donne $a = 2$; $\ln 2 = 0,7$; $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $t_2 = 300^\circ\text{C}$. Donner, pour chaque cycle parcouru, l'ordre de grandeur de l'énergie consommée par le moteur et l'énergie récupérable.

Corrigé

- I -

$\Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{Cu}} = 0$ (système isolé). Comme $\Delta U_{\text{eau}} = M_{\text{eau}}C_{\text{eau}}(T_f - T_1)$, $\Delta U_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}}C_{\text{Cu}}(T_f - T_2)$, on en déduit

$$T_f = \frac{M_{\text{eau}}C_{\text{eau}}T_1 + M_{\text{Cu}}C_{\text{Cu}}T_2}{M_{\text{eau}}C_{\text{eau}} + M_{\text{Cu}}C_{\text{Cu}}}, \quad \text{ou} \quad t_f = \frac{M_{\text{eau}}C_{\text{eau}}t_1 + M_{\text{Cu}}C_{\text{Cu}}t_2}{M_{\text{eau}}C_{\text{eau}} + M_{\text{Cu}}C_{\text{Cu}}} = 67^\circ\text{C}$$

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- II -

$dV = V\alpha dT - V\chi_T dP = \frac{RdT}{P} - \frac{RTdP}{P^2} = d\left[\frac{RT}{P}\right]$, d'où $V = K + \frac{RT}{P}$ où K est une constante telle que $V = 2b = K + \frac{R}{P} \times \frac{bP}{R} = K + b$, soit $K = b$. On obtient ainsi l'équation d'état

$$P = \frac{RT}{V - b}$$

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- III -

1°) $dQ_{\text{compr.}} = MCdT = -dQ_{\text{gaz.}}$

2°) $dW = -PdV = -x\frac{RT}{V}dV$.

3°) $C_v = x\frac{3R}{2}$.

4°) $dU = C_vdT$.

5°) $C_vdT = -\frac{xRT}{V} - MCdT$, d'où $a\frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$, avec $a = \frac{xR}{C_v + MC}$.

6°) L'intégration donne $TV^a = \text{constante}$, puis $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^a$

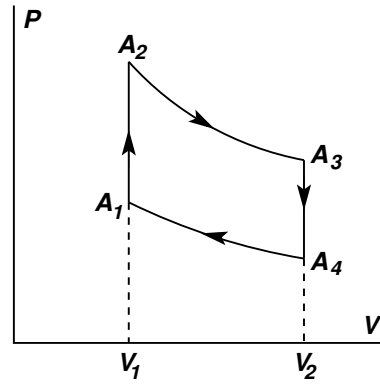
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- IV -

1°) Dans le plan (P, V) , le cycle est parcouru dans le sens inverse du sens trigonométrique (voir figure). Le cycle est donc moteur.

2°) On applique l'équation d'état : $P_1 = \frac{RT_1}{V_1}$, $P_2 = \frac{RT_2}{V_1}$, $P_3 = \frac{RT_2}{V_2} = \frac{RT_2}{aV_1}$, $P_4 = \frac{RT_1}{V_2} = \frac{RT_1}{aV_1}$.

3°) $W_{12} = W_{34} = 0$ (isochores); $W_{23} = -RT_2 \ln a$, $W_{41} = RT_1 \ln a$ (isothermes).



4°) $Q_{12} = \Delta_{12}U = C_v(T_2 - T_1) > 0$, $Q_{34} = \Delta_{34}U = C_v(T_1 - T_2) < 0$; $\Delta U = 0$ pour une isotherme (gaz parfait), donc $Q_{23} = -W_{23} > 0$, $Q_{41} = -W_{41} < 0$.

$$5^\circ) \eta = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \frac{1}{1 + \frac{5}{2 \ln a} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}$$

6°) $T_1 = 293 \text{ K}$, $T_2 = 573 \text{ K}$; d'où $\eta = 0,18$; énergie consommée : $Q \simeq 9200 \text{ J/mole}$, énergie récupérable : $|W| \simeq 1650 \text{ J/mole}$.

Janvier 2005

L'équation d'état d'un gaz G comportant N particules est

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{T} \right) \right]$$

P , V et T étant, respectivement, la pression, le volume et la température du gaz ; a et b sont des constantes et k est la constante de Boltzmann. On posera $n = \frac{N}{V}$: c'est la *densité particulaire*, nombre de particules par unité de volume, à ne pas confondre avec le nombre de mole du gaz. On admettra que dans le domaine de températures et de pressions considéré, lorsque P et T sont donnés, une seule valeur de n et une seule valeur vérifie l'équation d'état. Plus précisément, la température T sera toujours supposée telle que $T > a/b$.

- Partie A -

1°) On rappelle que la différentielle de l'énergie interne U du fluide a pour expression générale

$$dU = C_v dT + (\ell - P) dV$$

Montrer comment l'application des premier et second principes permet d'obtenir le coefficient ℓ à partir de l'équation d'état et le calculer effectivement pour le gaz considéré ici.

2°) a) En déduire que l'énergie interne $U(T, n, N)$ du gaz est de la forme

$$U(T, n, N) = U_0(T, N) - Nkan$$

b) Justifier le fait que $U_0(T, N)$ soit de la forme $U_0(T, N) = Nu_0(T)$.

3°) Montrer que l'entropie $S(T, n, N)$ du gaz s'écrit

$$S(T, n) = Ns_0(T) - Nk [\ln n + nb]$$

- Partie B -

Un récipient à parois indéformables et diathermes est en contact avec un thermostat de température T_0 . A l'intérieur du récipient sont ménagés deux compartiments séparés par une cloison mobile. Le premier compartiment (1) contient une mole du gaz G et l'autre compartiment (2) contient 2 moles de ce même gaz. Le volume total des deux compartiments est V . Dans un état d'équilibre initial, la cloison est bloquée en une position pour laquelle le volume du premier compartiment (1) est $V_1 = 2V/3$, tandis que le volume du second compartiment est $V_2 = V/3$.

1°) La cloison est alors débloquée. Décrire l'évolution ultérieure de l'ensemble et caractériser l'état final des deux gaz dans chacun des compartiments.

2°) a) Quelle a été la quantité de chaleur reçue par le thermostat ? Quel aurait été le résultat dans le cas d'un gaz parfait ? Commenter.

b) Calculer la variation d'entropie du système des deux gaz. Vérifier que le résultat est bien conforme au principe d'évolution.

3°) Quel travail minimum W_m le monde extérieur au récipient devrait-il fournir pour remettre la cloison dans sa position initiale ? Calculer numériquement W_m en prenant $T_0 = 300 \text{ K}$; $V = 0,1 \text{ m}^3$; $b N_A = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$; $a R N_A = 0,4 \text{ Pa m}^6 \text{ mole}^{-2}$, N_A étant le nombre d'Avogadro et $R = k N_A$ la constante des gaz parfaits. On donne $\ln 2 \approx 0,7$, $\ln 3 \approx 1,1$.

- Partie C -

Un inventeur assure avoir réalisé à l'aide de ce gaz une machine ditherme fonctionnant entre deux sources de chaleur aux températures 280 K et 320 K respectivement, et fournissant 1 Joule pour 4 Joules cédés par la source chaude. En argumentant soigneusement la réponse, dire si oui ou non une telle machine est possible.

Corrigé

- Partie A -

1°) Les premier et second principes affirment que tout système thermodynamique possède deux fonctions d'état, une énergie interne U et une entropie S , respectivement. Dans le cas d'un gaz, les différentielles respectives de ces fonctions d'état, exprimées en fonction de la température T et du volume V , s'écrivent :

$$dU = C_v dT + (\ell - P) dV, \text{ et } dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

On peut également définir une autre fonction d'état $F = U - TS$ dont la différentielle est

$$dF = -PdV - SdT$$

Exprimant que cette dernière est une différentielle totale exacte, on obtient

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\ell}{T}$$

Cette relation permet d'obtenir le coefficient ℓ si l'on connaît l'équation d'état sous la forme $P = P(V, T)$. On a ici

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P + n^2 k a \quad \text{avec} \quad n = \frac{N}{V}$$

$$2^\circ) \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_T = -\frac{N}{n^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -(\ell - P) \frac{N}{n^2} = -Nka.$$

3°) a) En intégrant, on en déduit : $U(T, n, N) = U_0(T, N) - Nkan$.

b) T et n sont des variables intensives tandis que $U(T, n, N)$ est de nature extensive. On a donc nécessairement $U_0(T, N) = Nu_0(T)$.

$$4^\circ) \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T = -\frac{N}{n^2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\ell N}{Tn^2}. \text{ Or, } \ell = nkT(1 + nb), \text{ d'où}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T = -Nk \left[\frac{1}{n} + b\right], \quad \text{et} \quad S(T, n, N) = Ns_0(T) - Nk [\ln n + nb]$$

en tenant compte du caractère extensif de l'entropie.

xx

- Partie B -

$$n_1 = \frac{3 N_A}{2 V}, \quad n_2 = 6 \frac{N_A}{V}$$

1°) Transformation irréversible. A l'état final, les pressions dans les deux compartiments sont identiques (cloison débloquée au repos), la température est aussi la même et égale à T_0 , celle du thermostat. On a donc

$$P'_1 = P'_2, \text{ soit } n'_1 \left[1 + n'_1 \left(b - \frac{a}{T_0} \right) \right] = n'_2 \left[1 + n'_2 \left(b - \frac{a}{T_0} \right) \right], \text{ ou}$$

$$n'_1 - n'_2 = [n_2'^2 - n_1'^2] \left[b - \frac{a}{T_0} \right]$$

Compte tenu de $T_0 > a/b$, cette équation n'admet que la seule solution $n'_1 = n'_2 = n'$. D'où $n'_1 = \frac{N_A}{V'_1} = n'_2 = \frac{2N_A}{V'_2} = \frac{3N_A}{V'_1 + V'_2} = \frac{3N_A}{V} = n'$, soit $n' = 2n_1 = n_2/2$. Puis $V'_1 = \frac{V}{3}$, $V'_2 = \frac{2V}{3}$.

$$2^\circ) \text{ a) } Q_{Th.} = -\Delta U_{2 \text{ gaz}} = ka [N_1 \Delta n_1 + N_2 \Delta n_2] = ka [N_A(n' - n'/2) + 2N_A(n' - 2n')] = -\frac{3}{2} R a n', \text{ (} R = kN_A\text{)}.$$

b) $\Delta S_{2 \text{ gaz}} = R \left[\ln 2 + \frac{3}{2} b n' \right]$; $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{2 \text{ gaz}} + \Delta S_{Th.} = R \left[\ln 2 + \frac{3}{2} b n' \right] + \frac{Q_{Th.}}{T_0} = R \left[\ln 2 + \frac{3}{2} n' \left(b - \frac{a}{T_0} \right) \right] > 0$ (en tenant compte de $T_0 > a/b$). Le résultat est conforme au principe d'évolution, le système des deux gaz et du thermostat étant isolé et la transformation irréversible.

3°) $W_{\text{min}} = |\Delta F|$ où $F = U_{2 \text{ gaz}} - T_0 S_{2 \text{ gaz}}$ est l'énergie libre du système des deux gaz. On obtient

$$W_{\text{min}} = RT_0 \left[\ln 2 + \frac{3}{2} n' \left(b - \frac{a}{T_0} \right) \right] = 1750 \text{ J}$$

xx

- Partie C -

L'inventeur prétend disposer d'une machine ditherme de rendement $1/4 = 0,25$, tandis que la limite supérieure du rendement d'une telle machine fonctionnant avec les deux mêmes sources de chaleur est le rendement de Carnot $1 - 280/320 = 1/8 = 0,125$. La machine de l'inventeur est irréalisable!

Septembre 2005

- Premier Problème -

Un gaz parfait monoatomique G effectue un cycle ditherme constitué des transformations suivantes

- détente réversible isotherme $A \rightarrow B$ au cours de laquelle le gaz G est en contact avec une source de chaleur de température $T_1 = 600$ K (source chaude); on donne $P_A = 10^5$ Pa, $V_A = 1$ l.
- A partir de l'état B , le gaz est mis en contact avec une seconde source de chaleur de température $T_2 = 300$ K (source froide). Il effectue alors une compression à pression extérieure constante $P_0 = P_B$ qui l'amène à l'état C tel que $T_C = T_2$.
- A partir de l'état C , le gaz est remis en contact avec la source chaude et subit une transformation isochore le ramenant à l'état A .

1°) Expliquer pourquoi ce cycle est irréversible.

2°) Calculer le nombre de moles de G . La constante des gaz parfaits sera prise égale à $R = 25/3$ J K⁻¹ mole⁻¹.

3°) Déterminer, en fonction des données, la pression P_B et le volume V_B du gaz dans l'état B . En donner les valeurs numériques.

4°) Exprimer, en fonction de P_A, V_A, T_1 et T_2 , les quantités de travail W_{AB}, W_{BC}, W_{CA} et les quantités de chaleur Q_{AB}, Q_{BC}, Q_{CA} reçues par le gaz, et préciser leurs signes respectifs. On donnera tout d'abord leurs expressions littérales puis leurs valeurs numériques. On donne $\ln 2 = 0,7$.

5°) a) Exprimer, en fonction des données, le travail total W reçu par le gaz au cours du cycle et en donner la valeur numérique. Quel est son signe? Pouvait-on prévoir celui-ci?

b) Quelle quantité de chaleur Q le gaz a-t-il reçu de la source chaude?

c) En déduire la valeur numérique du rendement du cycle $\eta = |W/Q|$.

d) Comparer ce rendement au rendement η_c du cycle de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur. Commenter le résultat.

6°) Calculer la variation d'entropie totale du système constitué par le gaz G et les deux sources de chaleur. En donner la valeur numérique. Commenter le résultat.

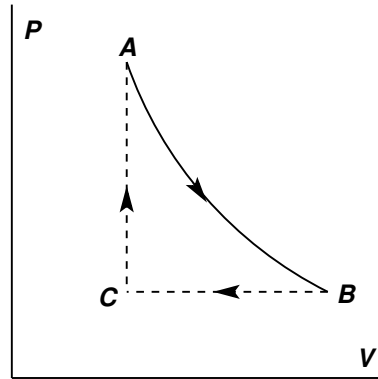
- Deuxième Problème -

Un compresseur reçoit de l'air à la température $T_0 = 300$ K et à la pression $P_0 = 1$ atm (= 105 Pa). Il fournit de l'air à la pression $P_1 = 2$ atm. Sa consommation est de $C = 200$ W. On admettra que la transformation de l'air à l'intérieur du compresseur se fait de manière adiabatique et quasi-statique (réversible). L'air est assimilé à un gaz parfait pour lequel $\gamma = C_p/C_v = 7/5$. Pour les applications numériques, on prendra $2^{5/7} = 0,6$.

- 1°) Quel est, à la sortie du compresseur, le volume V_1 d'une masse d'air donnée dont le volume était V_0 à l'entrée du compresseur ? Calculer numériquement le rapport de compression V_1/V_0 .
- 2°) Trouver, en fonction de P_0, P_1, V_0, V_1 et γ , l'expression du travail W reçu par cette masse d'air dans la compression. En déduire la valeur numérique du travail que doit fournir le compresseur, par unité de volume d'air à compresser.
- 3°) Compte-tenu des données, quelle est la valeur numérique du volume d'air v que fournit le compresseur par unité de temps ?

Corrigé

- Premier problème -



1°) Les transformations BC et CA au cours desquelles le gaz est en contact avec l'une ou l'autre des sources de chaleur ne sont pas isothermes : l'une est à pression extérieure constante, l'autre est isochore. Par conséquent, dans ces transformations, le gaz ne peut être en équilibre thermique avec ces sources et sa température ne peut être définie continuellement. Elles sont donc irréversibles.

$$2^\circ) n = \frac{P_A V_A}{RT_1} = \frac{10^5 \times 10^{-3} \times 3}{25 \times 300} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

$$3^\circ) V_C = \frac{nRT_2}{P_C} = V_A = \frac{nRT_1}{P_A}, \text{ d'où } P_C = P_B = P_A \frac{T_2}{T_1}, \text{ puis } T_A = T_B = T_1 \text{ donne } V_B/V_A = P_A/P_B, \text{ soit } V_B = V_A \frac{T_1}{T_2}. \text{ Numériquement, } P_B = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa, } V_B = 2 \ell.$$

$$4^\circ) \bullet W_{AB} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = -P_A V_A \ln \frac{T_1}{T_2} = -Q_{AB} \quad (\Delta_{AB}U = 0 \text{ car il s'agit d'un gaz parfait});$$

$$\bullet W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) = nR(T_1 - T_2) = P_A V_A \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) > 0, \quad Q_{BC} = \Delta_{BC}H = C_p(T_2 - T_1) = -\frac{5}{2}P_A V_A \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) < 0;$$

$$\bullet W_{CA} = 0, \quad Q_{CA} = \Delta_{CA}U = C_v(T_1 - T_2) = \frac{3}{2}P_A V_A \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) > 0$$

• Valeurs numériques. On a $P_A V_A = 100 \text{ J}$, $T_2/T_1 = 1/2$, d'où

$$W_{AB} = -Q_{AB} = -70 \text{ J}, \quad W_{BC} = 50 \text{ J}, \quad Q_{BC} = -125 \text{ J}, \quad Q_{CA} = 75 \text{ J}$$

5°) a) $W = W_{AB} + W_{BC} = P_A V_A F\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ avec $F(x) = 1 - x + \ln x$, qui est négatif quel que soit $x > 0$. Donc $W < 0$, ce qui pouvait être prévu au regard du sens de parcours du cycle dans le plan (P, V) , qui est opposé au sens trigonométrique. Numériquement, $W = -20 \text{ J}$.

b) $Q = Q_{AB} + Q_{CA} = 145 \text{ J}$.

c) $\eta = 20/145 \simeq 0,14$.

d) Le rendement de Carnot est $r_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,5$, dont la valeur est supérieure à celle de η , ce qui est normal car la machine considérée ici fonctionne de façon irréversible.

6°) $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_1 + \Delta S_2$. Or $\Delta S_{\text{gaz}} = 0$ (cycle) et $\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$, $\Delta S_2 = -\frac{Q_{BC}}{T_2}$; numériquement : $\Delta S = [-145/600 + 125/300] \text{ J/K} = 105/600 \text{ J/K} \simeq 0,17 \text{ J/K}$. La variation d'entropie du système, isolé thermiquement, comprenant le gaz et les deux sources de chaleur est positive, ce qui est conforme au principe d'évolution, puisque le cycle est irréversible.

xx

- Deuxième problème -

1°) S'agissant d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, on a $P_0V_0^\gamma = P_1V_1^\gamma$, donc $V_1/V_0 = 2^{-5/7} = 0,6$.

2°) $W = \Delta U = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \frac{P_0V_0}{\gamma - 1} \left[\frac{P_1V_1}{P_0V_0} - 1 \right]$, et $W/V_0 = 0,5P_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$.

3°) $v = 200/[5 \cdot 10^4] \text{ m}^3/\text{s} = 4 \text{ l/s}$.

Novembre 2005

- Question de cours -

Un gaz parfait, composé de x moles, subit une détente (ou une compression) adiabatique quasistatique (réversible). On supposera que les capacités calorifiques molaires à volume constant C_V et à pression constante C_P sont constantes dans la gamme de température explorée par le gaz au cours de cette transformation. On posera $\gamma = C_P/C_V$.

Démontrer que dans cette transformation la pression et le volume sont liés par la relation $PV^\gamma = \text{constante}$. Donner les deux relations équivalentes entre P et T , puis entre T et V .

- Problème : Première partie -

On considère x moles d'un gaz parfait de capacité calorifique molaire C_V indépendante de la température, accomplissant le cycle $ABCD$ ditherme suivant :

- de A à B , le gaz subit une compression adiabatique quasistatique (réversible) ;
- de B à C le gaz est chauffé à volume constant par la mise en contact avec un thermostat de température $T_C = T_1$;
- de C à D le gaz subit une détente adiabatique quasistatique (réversible) ;
- de D à A le gaz retourne à son état initial par un refroidissement à volume constant par la mise en contact avec un thermostat de température $T_A = T_0$.

La valeur d'une grandeur thermodynamique quelconque X sera notée X_A dans l'état A , X_B dans l'état B , etc...

1°) a) Représenter le cycle $ABCD$ dans le plan (P, V) où V est porté en abscisse et P en ordonnée (diagramme de Clapeyron).

b) Quelle est la température la plus basse du cycle ? Quelle est la température la plus haute ?

c) Justifier le fait que le cycle $ABCD$ soit moteur.

2°) a) Calculer, en fonction de $V_A = V_D = V_0, V_B = V_C = V_1, T_A = T_0, T_C = T_1, P_A = P_0, R, \gamma = C_P/C_V$, le nombre de moles x et les valeurs des paramètres thermodynamiques aux points B, C et D .

b) Calculer en fonction de $x, C_V, T_1, T_B, T_D, T_0$, les quantités de chaleur Q_{BC} et Q_{DA} fournies au gaz au cours des deux transformations isochores BC et DA . Exprimer ces résultats en fonction de $x, C_V, T_0, T_1, \tau = V_A/V_B$ et $\gamma = C_P/C_V$.

c) Quel est, en fonction $x, R, \tau, \gamma, T_0, T_1$, le travail W fourni au gaz lors du cycle ?

d) Quelle a été la variation d'entropie du gaz au bout du cycle ?

e) Calculer la variation d'entropie ΔS du système composé du gaz et des deux thermostats imposant les températures T_1 et T_0 au cours du cycle $ABCD$.

f) Application numérique. Les unités sont explicitement demandées.

Sachant que : $R \simeq 8 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_V = 5R/2$, $P_0 = 105 \text{ Pa}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_1 = 3000 \text{ K}$, $V_0 = 0,5\ell$, $V_1 = 0,05\ell$, calculer : $x, T_B, P_B, P_C, P_D, T_D, Q_{BC}, Q_{DA}$. On donne $10^{0,4} \simeq 2,5$.

g) Calculer numériquement ΔS . En précisant les éventuelles parties du cycle qui sont réversibles ou irréversibles, vérifier que le signe de ΔS est conforme au second principe de la thermodynamique.

h) Le rendement η d'un moteur est défini par le rapport $-W/Q_{BC}$, c'est-à-dire, de l'énergie récupérable sur l'énergie fournie. Calculer η en fonction de γ et de $\tau = V_A/V_B$. Calculer numériquement η .

- Problème : Seconde Partie -

Les x moles du même gaz parfait sont contenues dans un cylindre fermé par un piston. Ce piston est initialement bloqué de sorte que la température et le volume soient respectivement $T_D, V_D = V_0$ (V_0 est le volume introduit dans la première partie du problème).

1°) On débloque le piston. Celui-ci se déplace rapidement contre la pression extérieure constante P_0 , jusqu'à atteindre une position réalisant l'équilibre mécanique. P_0 et V_0 sont la pression et le volume introduits dans la première partie du problème, ils correspondent à la température T_0 . La température, le volume et la pression sont alors respectivement $T_F, V_F, P_F = P_0$. On admettra que pendant la transformation $D \rightarrow F$, les échanges de chaleur avec l'extérieur sont nuls.

a) La transformation $D \rightarrow F$ est-elle réversible ?

b) Quelle est, en fonction de T_D, T_F, x, γ et R la variation d'énergie interne ΔU du gaz au cours de la transformation $D \rightarrow F$?

c) Quel travail W le gaz a-t-il reçu durant la transformation $D \rightarrow F$?

d) Quelle relation a-t-on entre ΔU et W ?

e) Dédurre de la question précédente l'expression de T_F en fonction de γ, T_D, T_0 .

2°) A partir de l'état F , le gaz contenu dans le cylindre échange lentement à pression P_0 constante de la chaleur avec le thermostat à la température T_0 jusqu'à retrouver un volume V_0 . Donner en fonction de x, R, γ, T_0 et T_F la quantité de chaleur Q_{FA} reçue par le gaz durant cette transformation.

3°) a) Donner la variation d'entropie ΔS_G du gaz au cours de la transformation DFA . Exprimer ce résultat en fonction de x, R, γ, T_0, T_D .

b) Quelle est la variation d'entropie ΔS_E de la source de chaleur extérieure fixant la température T_0 ? Exprimer ce résultat en fonction de x, R, γ, T_0, T_F .

c) Sachant que $R \simeq 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_V = 5R/2$, $x = 0,02 \text{ mole}$, $T_0 = 300\text{K}$, $T_D = 1200 \text{ K}$, $V_0 = 0,5\ell$, calculer numériquement T_F, Q_{FA} .

d) Calculer numériquement $\Delta S_G, \Delta S_E$. On donne $\ln 2 = 0,7$. Ces résultats sont-ils conformes au second principe de la Thermodynamique ?

Corrigé

- Question de cours -

Dans une transformation réversible d'un gaz, ses variables d'état (P, V, T) sont toujours bien définies en cours de transformation, et leurs différentielles (dP, dV, dT). Lors de l'évolution infinitésimale $(P, V, T) \rightarrow (P + dP, V + dV, T + dT)$, la quantité de chaleur infinitésimale qu'il reçoit est elle aussi bien définie et s'exprime comme $\delta Q = C_v(T, V)dT + \ell(T, V)dV$ ou de façon équivalente comme $\delta Q = C_p(T, P)dT + h(T, P)dP$. Pour une transformation adiabatique, on a constamment $\delta Q = 0$, ce qui implique les relations $C_v dT = -\ell dV$ et $C_p dT = -h dP$. Si de plus le gaz est parfait, on a $\ell = P$, $h = -V$. En faisant un rapport des deux relations, on voit alors que dans cette transformation, P et V sont liés par l'équation

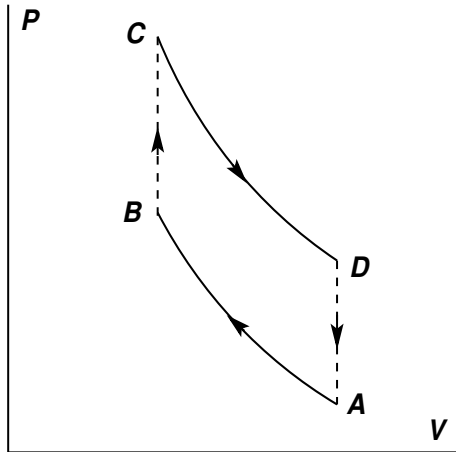
$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 = d \ln P + \gamma d \ln V$$

ce qui donne, par intégration, la relation $PV^\gamma = \text{constante}$. Utilisant l'équation d'état $PV = xRT$, on obtient aussi les relations $TV^{\gamma-1} = \text{constante}_2$ et $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}_3$.

xx

- Problème : Première partie -

1°) a)



b) La température la plus basse est T_0 , tandis que T_1 est la plus haute.

c) Le cycle est moteur car parcouru dans le sens opposé au sens trigonométrique dans le plan (P, V).

2°) a) $x = \frac{P_0 V_0}{RT_0}$;

- B : $V_B = V_1, T_B = T_0 \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1}, P_B = P_0 \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\gamma$;
- C : $V_C = V_1, T_C = T_1, P_C = P_0 \frac{T_1}{T_0} \frac{V_0}{V_1}$;

• D : $V_D = V_0$, $T_D = T_1 \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\gamma-1}$, $P_D = P_C \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\gamma} = P_0 \frac{T_1}{T_0} \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\gamma-1}$.

b) $Q_{BC} = \Delta_{BC}U = xC_v(T_C - T_B) = xC_v [T_1 - T_0 \tau^{\gamma-1}]$; $Q_{DA} = \Delta_{DA}U = xC_v [T_0 - T_1 \tau^{1-\gamma}]$.

c) $W = W_{AB} + W_{BC} = \Delta_{AB}U + \Delta_{BC}U = xC_v [\tau^{\gamma-1} - 1] [T_0 - T_1 \tau^{1-\gamma}]$.

d) $\Delta S_{\text{gaz}} = 0$ (cycle).

e) $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_0 + \Delta S_1 = -\frac{Q_{DA}}{T_0} - \frac{Q_{BC}}{T_1} = -xC_v \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \tau^{\gamma-1} - \frac{T_1}{T_0} \tau^{1-\gamma} + 1\right] = -xC_v \left[2 - u - \frac{1}{u}\right]$ avec $u = \frac{T_0}{T_1} \tau^{\gamma-1}$. D'où $\Delta S_{\text{tot}} = \frac{xC_v}{u} (u - 1)^2 > 0$.

f) $x = 10^{-2}$ mole; $T_B = 750$ K; $P_B = 25 \cdot 10^5$ Pa; $P_C = 10^7$ Pa; $P_D = 4 \cdot 10^7$ Pa; $T_D = 1200$ K; $Q_{BC} = 900$ J; $Q_{DA} = -360$ J;

g) $\Delta S_{\text{tot}} = 0,9$ J/K > 0 . Ce résultat est bien conforme au principe d'évolution : le système comprenant le gaz et les deux sources de chaleur est isolé thermiquement et les deux transformations BC et DA sont irréversibles (elles sont à volume constant et donc non isothermes).

h) $\eta = \frac{-W}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{T_0 - T_1 \tau^{1-\gamma}}{T_1 - T_0 \tau^{\gamma-1}} = 1 - \tau^{1-\gamma} = 0,6$ ($< 1 - \frac{T_0}{T_1} = 0,9$, rendement de Carnot).

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Problème : Deuxième partie -

1°) a) Cette transformation, supposée adiabatique, est irréversible. Comme $P_D \gg P_0$, le gaz se détend brusquement et en cours de transformation, ni sa pression, ni sa température ne sont bien définies.

b) $\Delta U = xC_v(T_F - T_D) = \frac{xR}{\gamma - 1}(T_F - T_D)$.

c) $W = -P_0(V_F - V_0)$.

d) $W = \Delta U$, puisqu'on suppose $Q = 0$.

e) $T_F = \frac{T_D}{\gamma} + T_0 \left[1 - \frac{1}{\gamma}\right]$.

2°) $Q_{FA} = xC_p(T_0 - T_F) = \frac{xR\gamma}{\gamma - 1}(T_0 - T_F)$.

3°) a) $\Delta S_{\text{gaz}}|_{D \rightarrow F \rightarrow A} = S_{\text{gaz}}(A) - S_{\text{gaz}}(D) = \Delta_{DA}S_{\text{gaz}} = xC_v \ln \frac{T_A}{T_D} = \frac{xR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T_D}$

b) $\Delta S_E|_{D \rightarrow F \rightarrow A} = -\frac{Q_{FA}}{T_0} = -\frac{xR\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_F}{T_0}\right]$

c) $T_F = 930$ K; $Q_{FA} = -353$ J.

d) $\Delta S_{\text{gaz}}|_{D \rightarrow F \rightarrow A} = -0,56$ J/K; $\Delta S_E|_{D \rightarrow F \rightarrow A} = 1,2$ J/K; $\Delta S_{\text{gaz}}|_{D \rightarrow F \rightarrow A} + \Delta S_E|_{D \rightarrow F \rightarrow A} \simeq 0,6$ J/K > 0 . Dans la transformation irréversible $D \rightarrow F \rightarrow A$, le système comprenant la source E et le gaz est isolé thermiquement. Conformément au principe d'évolution, sa variation d'entropie ne peut qu'être positive, ce qui est ici le cas.

Janvier 2006

- Premier exercice -

Un gaz parcourt un cycle où il subit plusieurs transformations. Les échanges thermiques se font uniquement par contact avec deux thermostats aux températures T_1 et $T_2 > T_1$. Ces thermostats fournissent respectivement au gaz les quantités de chaleurs Q_1 et Q_2 . On désigne par W le travail fourni au gaz.

- 1°) Quelle est la variation d'entropie du gaz au cours du cycle ?
- 2°) En considérant les deux thermostats, donner, en la justifiant, une inégalité reliant Q_1 , Q_2 , T_1 et T_2 .
- 3°) Par application du premier principe, quelle relation a-t-on entre Q_1 , Q_2 et W ?
- 4°) Le système est un moteur. Montrer que son rendement est inférieur au rendement d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes températures.

- Second exercice -

Une mole d'un gaz parfait, de chaleur spécifique constante C_V , est enfermée dans une enceinte adiabatique constituée d'un cylindre et d'un piston. Dans l'état initial, le gaz est à la pression P_0 , occupe un volume V_0 et sa température est T_0 . Une pression P_1 est appliquée brutalement sur le piston. Dans son état d'équilibre final, le gaz est dans l'état (P_1, T_1, V_1) .

- 1°) Dire pourquoi cette transformation est irréversible.
- 2°) Exprimer le travail reçu par le gaz en fonction de P_1 , V_0 et V_1 .
- 3°) Exprimer la variation d'énergie interne du gaz à l'aide de T_0 et T_1 .
- 4°) Déterminer la température finale du gaz en fonction de T_0 , P_0 , P_1 , C_V et R .
- 5°) Quel est le volume final V_1 du gaz ? Exprimer le résultat en fonction de V_0 , P_0 , P_1 , C_V et R .
- 6°) Vers quelle limite tend le volume final V_1 quand $P_1 \rightarrow \infty$? Interpréter.

- Problème -

Un condensateur électrique C comporte deux armatures conductrices que l'on supposera rigides et indilatables. Ce condensateur est plongé dans un liquide isolant du point de vue électrique. Le liquide lui-même est contenu dans un récipient dont les parois permettent les échanges de chaleur avec un thermostat à la température T . Un piston permet d'exercer sur le liquide une pression déterminée P . On note V le volume alors occupé par le liquide. Des fils conducteurs relient électriquement chacune des armatures à des bornes extérieures A et B respectivement, entre lesquelles on peut établir une différence de potentiel électrique notée ϕ , au moyen d'un générateur. Si le milieu entre les armatures du condensateur était le vide, la capacité du condensateur serait égale à $C_0 > 0$. L'introduction du liquide entre les armatures a pour résultat de multiplier cette capacité par un facteur positif sans dimension

$\varepsilon_r(T, P)$, appelé permittivité relative, qui ne dépend que de la température et de la pression du liquide. La capacité du condensateur devient alors $C = \varepsilon_r(T, P)C_0$.

On rappelle que :

- lorsqu'on a établi la différence de potentiel ϕ entre les armatures du condensateur, la charge emmagasinée par celui-ci lorsqu'il a atteint l'équilibre est donnée par $q = C\phi$;
- le travail électrique nécessaire pour faire varier cette charge de dq sous la tension ϕ est $\delta W_e = \phi dq$.

L'ensemble (condensateur + liquide) constitue ainsi un système thermodynamique fermé Σ , dont un état d'équilibre thermodynamique peut être défini par les trois variables température T , pression P et tension électrique ϕ . Lors d'une transformation réversible infinitésimale, la variation infinitésimale consécutive de l'énergie interne U de Σ est égale à

$$dU = TdS - PdV + \phi dq$$

S étant l'entropie de Σ . Préciser à quelle forme de transfert d'énergie correspond chacun des termes de cette expression.

1°) Montrer, en calculant sa différentielle, que la fonction J définie par

$$J = U - TS + PV - q\phi$$

est bien adaptée à une description des états d'équilibre de Σ au moyen des variables T, P et ϕ .

2°) On rappelle qu'une forme différentielle à n variables

$$D = \sum_{i=1}^n A_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

est la différentielle d'une fonction si l'on a

$$\frac{\partial A_i}{\partial x_j} = \frac{\partial A_j}{\partial x_i}$$

a) En utilisant la fonction $J(T, P, \phi)$, établir alors la relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{P,\phi}$$

b) Compte tenu de la relation $q = C_0\varepsilon_r\phi$, en déduire que l'entropie de Σ est de la forme

$$S(T, P, \phi) = S_0(T, P) + \frac{1}{2}C_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P \phi^2$$

où $S_0(T, P)$ est l'entropie de Σ à tension nulle.

3°) a) Etablir aussi la relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \phi}\right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_{T,\phi}$$

b) L'expérience montre que $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T > 0$. Déduire de la relation précédente l'existence du phénomène d'*électrostriction* : à température et pression fixées, une augmentation en valeur absolue de la tension ϕ conduit à une diminution du volume du liquide. On s'attachera à bien montrer que cette diminution est indépendante du signe de la tension.

4°) On considère maintenant l'opération de charge du condensateur de Σ . Au moyen du générateur dont on peut faire varier la tension, on fait passer réversiblement la tension ϕ appliquée aux bornes du condensateur de la valeur 0 à la valeur ϕ_0 . La température et la pression extérieures restent fixées aux valeurs T_0 et P_0 respectivement. On demande de déterminer :

- La variation consécutive ΔV de volume ;
- le travail correspondant W_p des forces de pression ;
- le travail électrique W_e reçu par le condensateur ;
- la quantité de chaleur Q reçue par Σ ;
- la variation d'énergie interne ΔU de Σ .

5°) On suppose que la permittivité relative ε_r du liquide est une fonction affine de sa densité $\rho(T, P) = m/V(T, P)$ à tension nulle, m étant la masse du liquide et $V(T, P)$ son volume à tension nulle :

$$\varepsilon_r(T, P) = 1 + \frac{Km}{V(T, P)}$$

K étant une constante positive.

- Exprimer les dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P$$

uniquement en fonction de ε_r et du coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

ou du coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ du liquide (à tension nulle).

- Donner les expressions correspondantes des rapports $r_1 = Q/W_e$, $r_2 = W_p/W_e$ et $r_3 = \Delta U/W_e$.

c) Calculer numériquement ces rapports pour $T_0 = 300$ K, $P_0 = 10^5$ Pa, $\varepsilon_r = 2,8$, $\alpha = 10^{-3}$ K⁻¹, $\chi_T = 1,6 \cdot 10^{-9}$ Pa⁻¹. Commenter les résultats.

d) Le volume initial du liquide est $V_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ m³. On donne : $C_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ F, $\phi_0 = 104$ V. Calculer numériquement la variation relative de volume. Commenter.

6°) Dans une seconde opération, après avoir déconnecté le condensateur du générateur, on relie directement ses bornes par une résistance électrique. La température et la pression extérieures sont toujours fixées aux valeurs T_0 et P_0 respectivement.

- Décrire l'évolution du système Σ' constitué de Σ et de la résistance, et définir son état final. On admettra que la résistance elle-même revient exactement à son état initial.

- b) Pour cette transformation, déterminer le travail W'_p fourni (algébriquement) par les forces de pression, ainsi que la variation $\Delta'U$ de l'énergie interne de Σ' .
- c) En déduire la quantité de chaleur Q' fournie (algébriquement) par le thermostat.
- d) Déterminer la variation $\Delta'S$ de l'entropie de Σ' . Montrer que le principe d'évolution est bien vérifié.
- e) Expliquer pourquoi la fonction

$$G = U - T_0S + P_0V$$

constitue un potentiel thermodynamique pour cette dernière transformation. Le vérifier en calculant explicitement $\Delta'G$.

Corrigé

- Premier exercice -

1°) $\Delta S_{\text{gaz}} = 0$ (cycle).

2°) Le système comprenant le gaz et les deux thermostats est isolé thermiquement du monde extérieur. D'après le principe d'évolution, la variation de son entropie à la fin du cycle de transformations effectué par le gaz ne peut être que positive ou nulle. Cette variation comprend la variation d'entropie du gaz, qui est nulle, et les variations d'entropie des deux thermostats, respectivement égales à $-Q_1/T_1$ et $-Q_2/T_2$. On a donc

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0, \quad \text{soit} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

3°) $\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_1 + \Delta U_2 \equiv \Delta U_1 + \Delta U_2 = W = -Q_1 - Q_2$.

4°) Dans l'inégalité du 2°), remplaçons Q_1 par l'expression $-W - Q_2$ tirée de l'égalité du 3°), pour obtenir l'inégalité

$$-\frac{W}{T_1} \leq Q_2 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \tag{1}$$

S'agissant d'un moteur, on a $W < 0$ et le membre de gauche de l'inégalité (1) est positif. Comme $T_1 < T_2$, on en déduit $Q_2 > 0$, puis $Q_1 < 0$. La quantité de chaleur Q_2 a été fournie au moteur, tandis qu'un travail $-W$ a été obtenu. Le rendement du moteur est alors défini comme le rapport $r = -W/Q_2$. D'après (1), on a

$$r \leq r_c, \quad \text{où} \quad r_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

est le rendement d'une machine qui fonctionnerait de façon réversible avec les deux mêmes thermostats (machine de Carnot).

XX

- Second exercice -

1°) Cette transformation non quasi-statique est irréversible : ni la pression ni la température du gaz ne peuvent être définies de façon continue en cours de transformation.

2°) $W = -P_1(V_1 - V_0)$.

3°) $\Delta U = C_v(T_1 - T_0)$.

4°) $\Delta U = W$ (adiabatique), d'où $-P_1(V_1 - V_0) = C_v(T_1 - T_0)$. Or, $P_1V_1 = RT_1$, $P_0V_0 = RT_0$ (1 mole), d'où

$$T_1 - T_0 = \frac{R}{C_v} \left[-T_1 + T_0 \frac{P_1}{P_0} \right], \quad \text{soit} \quad T_1 = T_0 \frac{C_v + R \frac{P_1}{P_0}}{C_v + R}$$

$$5^\circ) V_1 = V_0 \frac{R + C_v \frac{P_0}{P_1}}{R + C_v}$$

6°) Pour $P_1 \gg P_0$, $V_1 \simeq V_0 \left[1 - \frac{1}{\gamma} \right]$, avec $\gamma = C_p/C_v$; le rapport $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1 P_0}{T_0 P_1}$ reste fini à cette limite car alors $\frac{T_1}{T_0} \simeq \text{constante} \times \frac{P_1}{P_0}$, comme conséquence de l'application du premier principe à cette transformation.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Problème -

1°) $dJ = dU - TdS - SdT + PdV + VdP - \phi dq - qd\phi$, soit, compte tenu de l'expression de dU :

$$dJ = -SdT + VdP - qd\phi$$

La fonction d'état J s'exprime donc de façon naturelle à l'aide des variables T, P et ϕ et est donc bien adaptée à la description des états d'équilibre au moyen de ces variables.

2°) a) dJ étant une forme différentielle totale exacte, on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{P,\phi} = C_0 \phi \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P$$

b) On en déduit par intégration

$$S(T, P, \phi) = S_0(T, P) + \frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P \phi^2$$

où $S_0(T, P)$ est l'entropie de Σ à tension nulle.

3°) a) La propriété de dJ d'être une d.t.e. permet d'écrire aussi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \phi} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial q}{\partial P} \right)_{T,\phi} = -C_0 \phi \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T$$

b) La relation précédente peut être réécrite comme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} = -\frac{C_0}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T < 0$$

ce qui montre que V et ϕ^2 varient toujours en sens inverses. Ainsi, une *augmentation* de ϕ^2 , donc de $|\phi|$, provoque toujours une *diminution* de V (électrostriction).

$$4^\circ) a) \Delta V = -\frac{C_0 \phi_0^2}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T ;$$

$$b) W_p = -P_0 \Delta V = P_0 \frac{C_0 \phi_0^2}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T ;$$

$$c) W_e = \int_0^{\phi_0} \phi dq|_{P,T} = \frac{1}{2} C_0 \epsilon_r \phi_0^2 ;$$

$$d) Q = T_0 \Delta S = T_0 \frac{C_0 \phi_0^2}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P > 0;$$

$$e) \Delta U = \text{somme des}(W + Q) = \frac{1}{2} C_0 \epsilon_r \phi_0^2 \left[1 + \frac{P_0}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T + \frac{T_0}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P \right].$$

$$5^\circ) a) \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P = Km \left[-\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = -\frac{Km}{V} \alpha = -\alpha [\epsilon_r - 1]; \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial P} \right)_T = \chi_T [\epsilon_r - 1].$$

$$b) r_1 = -T_0 \alpha \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r}; r_2 = P_0 \chi_T \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r}; r_3 = 1 + r_1 + r_2.$$

$$c) r_1 = -0,2; r_2 = 10^{-4}; r_3 = 0,8.$$

$$d) \frac{\Delta V}{V_1} = -10^{-6}.$$

6°) a) Le condensateur se décharge irréversiblement à travers la résistance, jusqu'à ce que la tension ϕ redevienne nulle. La transformation est irréversible (la transformation inverse n'existe pas!). A l'état final, la résistance est revenue à son état initial, la tension ϕ est nulle, la température et la pression du liquide sont à nouveau T_0 et P_0 , respectivement.

b) La variation de volume $\Delta'V$ est exactement l'opposée de ΔV et l'on a $W'_p = -P_0 \Delta'V = +P_0 \Delta V < 0$. De même, l'énergie potentielle électrique $\frac{1}{2} C_0 \epsilon_r \phi_0^2$ ayant été entièrement utilisée dans le passage d'un courant dans la résistance, $W'_e = -W_e$.

c) Comme la résistance revient à son état initial, $\Delta'U_{\Sigma'} \equiv \Delta'U_{\Sigma} = -\Delta U_{\Sigma}$. On en déduit $\Delta'U_{\Sigma} = W'_p + W'_e + Q' = -[W_p + W_e + Q]$, donc $Q' = -Q < 0$.

d) Tout d'abord, soit Σ_1 le système comprenant le Thermostat de température T_0 et le système "pressostat" imposant la pression extérieure P_0 . L'ensemble Σ'' comprenant Σ' et Σ_1 est un système isolé. On a

$$\Delta'U_{\Sigma''} = 0 = \Delta'U_{\Sigma'} + \Delta'U_{\Sigma_1} = -\Delta U_{\Sigma} + \Delta'U_{\text{Thermostat}} + \Delta'U_{\text{Pressostat}}, \quad \text{soit}$$

$$\Delta'U_{\text{Thermostat}} = \Delta U_{\Sigma} - \Delta'U_{\text{Pressostat}}$$

Or, $\Delta'U_{\text{Pressostat}} = +P_0 \Delta'V = -P_0 \Delta V$, donc, comme attendu,

$$\Delta'U_{\text{Thermostat}} = W_e + Q$$

Le thermostat a donc reçu une quantité de chaleur égale à $W_e + Q$. Calculons maintenant la variation d'entropie de Σ'' :

$$\begin{aligned} \Delta' S_{\Sigma''} &= \Delta' S_{\Sigma} + \Delta' S_{\text{résist.}} + \Delta' S_{\text{Thermostat}} + \Delta' S_{\text{Pressostat}} \equiv \Delta' S_{\Sigma} + \Delta' S_{\text{Thermostat}} \\ &= -\Delta S_{\Sigma} + \frac{W_e + Q}{T_0} = \frac{W_e}{T_0} > 0 \end{aligned}$$

Le principe d'évolution est ainsi vérifié.

e) $\Delta'G = \Delta'U - T_0 \Delta'S + P_0 \Delta'V = W'_e + W'_p + Q' + Q - P_0 \Delta V = -W_e < 0$. La fonction G constitue donc un potentiel thermodynamique pour cette dernière transformation de Σ .

Janvier 2008

- Partie A - Question de cours -

- I -

1°) Donner l'énoncé du second principe de la Thermodynamique sous la forme d'un principe d'évolution.

2°) Un système effectue une transformation alors qu'il est en contact thermique avec un thermostat de température T_0 . Expliquer pourquoi la quantité de chaleur Q qu'il aura reçue et la variation de son entropie ΔS au terme de cette transformation doivent vérifier la relation

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

- II -

Soit une mole d'un gaz parfait monoatomique G , dont les capacités calorifiques molaires C_p et C_v sont supposées constantes.

3°) Quelles expressions de C_p et C_v sont prédites par la théorie cinétique des gaz ? Que vaut alors le rapport $\gamma = C_p/C_v$?

4°) Exprimer l'énergie interne U de G en fonction de la température T de G .

5°) Trouver l'expression de l'entropie S de G en fonction de T et du volume V de G .

6°) Quelle relation lie la température et le volume de G lorsque celui-ci effectue une transformation adiabatique réversible ? Exprimer cette relation uniquement en fonction de T , V et γ .

- Partie B -

Une mole d'un gaz parfait G effectue un cycle de transformations comprenant :

- une compression adiabatique réversible amenant G de l'état $A(P_A, V_0, T_0)$ à l'état $B(P_1, V_B, T_B)$;
- une détente à pression extérieure constante P_1 amenant G de l'état B à l'état $C(P_1, V_C, T_C)$, et au cours de laquelle G est en contact thermique avec un seul thermostat \mathcal{T}_1 de température $T_1 = T_C$;
- une détente adiabatique réversible amenant G de l'état C à l'état $D(P_D, V_0, T_D)$;
- une transformation isochore ramenant G de l'état D à l'état A et au cours de laquelle il est en contact thermique avec un seul thermostat \mathcal{T}_2 de température $T_2 < T_1$, T_2 pouvant être différent de T_0 .

Ici encore, les capacités calorifiques molaires C_p et C_v sont supposées constantes.

Dans le cours du problème, on rencontrera des expressions de la forme

$$\phi(x) = x - 1 - \ln x$$

avec $x > 0$. On admettra que $\phi(x)$, qui ne s'annule que pour $x = 1$, est toujours positive, strictement décroissante pour $0 < x \leq 1$, et strictement croissante pour $x \geq 1$.

1°) Représenter qualitativement le cycle dans le diagramme de Clapeyron.

2°) Exprimer la pression, le volume et la température de chaque état A, B, C et D , en fonction des seules données $V_0, T_0, a = V_B/V_0, b = V_C/V_0$, et $\gamma = C_p/C_v$.

3°) Pour chacune des transformations du cycle, on donnera les variations d'énergie interne ΔU et d'entropie ΔS de G , ainsi que la chaleur Q et le travail W reçus par G :

a) en fonction de T_0 et T_B pour la transformation $A \rightarrow B$;

b) en fonction de T_B et T_1 pour la transformation $B \rightarrow C$;

c) en fonction de T_1 et T_D pour la transformation $C \rightarrow D$;

b) en fonction de T_D et T_0 pour la transformation $D \rightarrow A$.

4°) a) Pour chacune des transformations, faire le bilan entropique total ΔS_e de l'ensemble, supposé isolé thermiquement, constitué par le gaz et les deux thermostats \mathcal{T}_1 et \mathcal{T}_2 .

b) Que peut-on en conclure concernant la transformation $B \rightarrow C$? Pouvait-on prévoir le résultat ?

5°) a) Montrer que $\Delta_{DA}S_e = C_v \left[\phi\left(\frac{T_D}{T_2}\right) - \phi\left(\frac{T_0}{T_2}\right) \right]$.

b) On suppose tout d'abord que T_2 est en fait égale à T_1 . Dans ces conditions, que dire de la transformation $D \rightarrow A$ et du cycle proposé? Montrer que l'on pouvait prévoir le résultat en appliquant à ce cycle l'énoncé de Kelvin du second principe de la Thermodynamique concernant le fonctionnement de cycles monothermes.

6°) a) Pour $T_2 < T_1$, montrer que si $T_2 \leq T_0$, le cycle, bien qu'étant irréversible, est néanmoins réalisable.

b) On prend $T_2 = T_0$. Définir le rendement r associé au cycle, puis exprimer r en fonction de a, b et γ .

c) Calculer numériquement r pour $a = 1/15, b = 1/5$. On donne $(1/3)^{5/3} = 0,16$ et $(1/5)^{5/3} = 0,07$.

- Partie C -

On cherche maintenant à faire décrire au gaz G un cycle qui est formellement l'inverse du cycle de la partie B (suite de transformations $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$), à ceci près que dans la transformation $A \rightarrow D$, le gaz est en contact avec un thermostat \mathcal{T}'_2 de température $T'_2 = T_D$, et que, dans la transformation $C \rightarrow B$, le gaz G est en contact avec un thermostat \mathcal{T}'_1 de température $T'_1 > T'_2, T'_1$ pouvant être différente de T_C .

7°) a) Pour chacune des transformations de ce nouveau cycle, faire le bilan entropique total $\Delta S'_e$ de l'ensemble, supposé isolé thermiquement, constitué par le gaz et les deux thermostats \mathcal{T}'_1 et \mathcal{T}'_2 .

b) Montrer que $\Delta_{CB}S'_e = C_v \left[\phi\left(\frac{T_C}{T'_1}\right) - \phi\left(\frac{T_B}{T'_1}\right) \right]$.

c) En déduire que si $T'_1 \leq T_B$, la transformation $C \rightarrow B$ et par suite le cycle entier sont réalisables.

8°) On prend $T'_1 = T_B$, et l'on veut utiliser le cycle correspondant pour constituer un système réfrigérant. Définir l'efficacité \mathcal{E} du cycle associé à cette utilisation, et l'exprimer en fonction de $a = V_B/V_0$, $b = V_C/V_0$. En donner une valeur numérique.

Corrigé

- Partie A - Question de cours -

- I -

1°) L'entropie d'un système *isolé thermiquement* ne peut que croître ou rester stationnaire.

2°) L'association dudit système et du thermostat est elle-même un système isolé thermiquement dont la variation d'entropie à la fin de la transformation est certainement positive. Alors que l'entropie du système aura varié de ΔS , celle du thermostat aura varié de $-Q/T_0$. L'entropie du système global étant la somme des entropies des systèmes constituants, on doit donc avoir $\Delta S - Q/T_0 \geq 0$, soit $\Delta S \geq Q/T_0$.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- II -

3°) Avec le théorème d'équipartition de l'énergie, la théorie cinétique des gaz prédit pour une mole de gaz parfait *monoatomique* l'énergie interne $U = N_A \times 3 \times \left[\frac{kT}{2} \right]$, T étant la température du gaz, N_A le nombre d'Avogadro et k la constante de Boltzman ($k = R/N_A$, R étant la constante des gaz parfaits). La capacité calorifique molaire à volume constant étant égale à $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, on a ici $C_v = \frac{3R}{2}$. Pour le gaz parfait, la capacité calorifique molaire à pression constante C_p est liée à C_v par la relation de Mayer $C_p - C_v = R$, d'où l'on tire $C_p = \frac{5R}{2}$ et $\gamma = C_p/C_v = 5/3$.

4°) $U = C_v T + \text{constante}_1$.

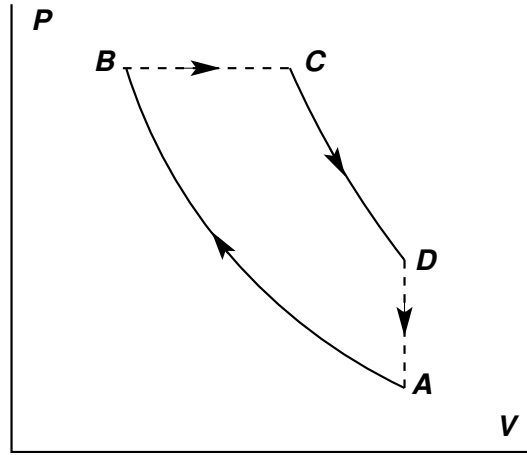
5°) Les formules générales des différentielles respectives de l'énergie interne et de l'entropie de n moles d'un fluide, exprimées à l'aide des variables T (température) et V (volume), sont $dU = c_v dT + (\ell - P)dV$ et $dS = \frac{1}{T} [c_v dT + \ell dV]$, P étant la pression du fluide. L'énergie interne d'un gaz parfait n'étant fonction que de la température, on a $\ell = P$, avec $P = RT/V$ pour $n = 1$. Ainsi, pour le gaz G , on a $dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$, d'où, par intégration, $S = C_v \ln T + R \ln V + \text{constante}_2$.

6°) Une transformation adiabatique réversible est isentropique : $\Delta S = 0$, d'où $C_v \ln T + R \ln V = \text{constante}_3$. La relation de Mayer permet d'exprimer C_v sous la forme $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$, ce qui donne $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante}_4$ ou $TV^{\gamma-1} = \text{constante}_5$.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Partie B -

1°)



2°) • A : $P_A = \frac{RT_0}{V_0}$, $V_A = V_0$, $T_A = T_0$;

• B : $V_B = aV_0$, $T_B = T_0/a^{\gamma-1}$, $P_B = \frac{RT_B}{V_B} = \frac{RT_0}{V_0} \frac{1}{a^{\gamma-1}}$;

• C : $V_C = bV_0$, $P_C = P_B = P_1 = \frac{RT_0}{V_0} \frac{1}{a^{\gamma-1}}$, $T_C = P_C V_C / R = T_0 \frac{b}{a^{\gamma-1}}$;

• D : $V_D = V_0$, $T_D = T_C b^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{b}{a}\right)^\gamma$, $P_D = \frac{RT_D}{V_0} = \frac{RT_0}{V_0} \left(\frac{b}{a}\right)^\gamma$.

3°) a) $Q_{AB} = 0$, $\Delta_{AB}S = 0$, $W_{AB} = \Delta_{AB}U = C_v(T_B - T_0) > 0$.

b) $Q_{BC} = \Delta_{BC}H = C_p(T_C - T_B) < 0$, $W_{BC} = -P_1(V_C - V_B) = R(T_B - T_1) < 0$,
 $\Delta_{BC}U = C_v(T_1 - T_B)$, $\Delta_{BC}S = C_p \ln \frac{T_1}{T_B}$.

c) $Q_{CD} = 0$, $\Delta_{CD}S = 0$, $W_{CD} = \Delta_{CD}U = C_v(T_D - T_1)$.

d) $W_{DA} = 0$, $Q_{DA} = \Delta_{DA}U = C_v(T_0 - T_D)$, $\Delta_{DA}S = C_v \ln \frac{T_0}{T_D}$.

4°) a) (i) AB : $\Delta_{AB}S_e = 0$.

(ii) BC : $\Delta_{BC}S_e = C_p \left[\ln \frac{T_1}{T_B} + \frac{T_B}{T_1} - 1 \right] = C_p \phi\left(\frac{T_B}{T_1}\right) > 0$.

(iii) CD : $\Delta_{CD}S_e = 0$.

(iv) DA : $\Delta_{DA}S_e = C_v \left[\ln \frac{T_0}{T_D} - \frac{T_0 - T_D}{T_2} \right]$.

b) $\Delta_{BC}S_e > 0$: la transformation BC est irréversible. C'était attendu, étant donné que dans cette transformation, pressions initiale et finale sont égales, ce qui fait qu'elle ne peut être isotherme, alors que le gaz y est en contact avec un thermostat.

5°) a) $\Delta_{DA}S_e / C_v = \ln \left[\frac{T_0}{T_2} \frac{T_2}{T_D} \right] - \frac{T_0}{T_2} + 1 - 1 + \frac{T_D}{T_2}$, soit

$$\Delta_{DA}S_e = C_v \left[\phi\left(\frac{T_D}{T_2}\right) - \phi\left(\frac{T_0}{T_2}\right) \right]$$

b) $T_2 = T_1$. On a alors $\frac{T_D}{T_2} = \frac{T_D}{T_1} = \frac{T_D}{T_C} = b^{\gamma-1} < 1$, et donc $\frac{T_0}{T_2} < \frac{T_D}{T_2} < 1$. On se trouve dans le domaine où $\phi(x)$ est décroissant, auquel cas $\phi\left(\frac{T_D}{T_2}\right) < \phi\left(\frac{T_0}{T_2}\right)$. Par conséquent, $\Delta_{DA}S_e < 0$, d'où l'on conclut que la transformation DA est alors *impossible*. Ceci est conforme au fait qu'à l'aide d'une machine décrivant un cycle de transformations alors qu'elle n'est en contact qu'avec *un seul* thermostat, il est impossible de recueillir du travail (énoncé de Kelvin du second principe de la Thermodynamique).

6°) a) Si $T_2 \leq T_0$, on a $1 \leq \frac{T_0}{T_2} \leq \frac{T_D}{T_2}$ on se trouve dans le domaine de croissance de $\phi(x)$ et $\phi\left(\frac{T_D}{T_2}\right) > \phi\left(\frac{T_0}{T_2}\right)$, donc $\Delta_{DA}S_e \geq 0$, d'où l'on conclut que, bien qu'irréversible, la transformation DA est néanmoins possible.

b) $r = -\frac{W}{Q_{BC}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{b^\gamma - a^\gamma}{b - a} \simeq 0,74$.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Partie C -

7°) a) AD : $\Delta_{AD}S'_e = C_v \phi\left(\frac{T_D}{T_2}\right) > 0$.

DC : $\Delta_{DC}S'_e = 0$.

CB : $\Delta_{CB}S'_e = C_p \left[\ln \frac{T_B}{T_C} - \frac{T_B - T_C}{T_1'} \right]$.

BA : $\Delta_{BA}S'_e = 0$.

b) $\Delta_{CB}S'_e = C_p \left[\phi\left(\frac{T_C}{T_1'}\right) - \phi\left(\frac{T_B}{T_1'}\right) \right]$.

c) Si $T_1' \leq T_B$, $1 \leq \frac{T_B}{T_1'} \leq \frac{T_C}{T_1'}$ et $\phi(x)$ est croissant. Donc $\Delta_{CB}S'_e \geq 0$. La transformation CB est réalisable, et par suite le cycle entier est lui aussi réalisable, les autres transformations qui le constituent étant conformes au principe d'évolution.

8°) $T_1' = T_B$; $\mathcal{E} = \frac{Q'_{AB}}{W'} = \frac{1}{r} - 1 \simeq 0,35$.

Janvier 2009

NB : La partie I est indépendante des autres.

- Partie I -

On considère une certaine quantité d'un gaz réel monoatomique G comportant N constituants à l'intérieur d'une enceinte de volume V . Dans le domaine expérimental exploré, il apparaît que l'entropie $S(U, V, N)$ du gaz, considérée comme fonction de V , N et de l'énergie interne U du gaz, est bien représentée par l'expression

$$S(U, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[\left(\frac{U}{N} \right)^a \frac{V}{N} \right] - \frac{Nb}{N_A V} \right\}$$

où a et b sont deux constantes positives, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro. On rappelle que, lorsque le nombre N est fixé, l'identité thermodynamique s'écrit

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

où T , P sont, respectivement, la température et la pression du gaz.

1°) a) A partir de cette identité, montrer que $U = NkaT$.

b) Que peut-on en conclure quant à la capacité calorifique à volume constant C_v du gaz ?

2°) a) Trouver l'équation d'état du gaz sous la forme $P = P(T, V)$, à partir de l'identité thermodynamique.

b) En déduire l'équation d'état d'une mole de ce gaz G occupant le volume v (attention à la notation) à la température T . On exprimera k en fonction de la constante R des gaz parfaits et de N_A .

c) En déduire l'expression *explicite* du volume molaire v en fonction de T et P , R et b .

d) En déduire la condition à laquelle P et T doivent satisfaire pour que l'équation d'état puisse s'identifier à celle d'un gaz parfait. Donner la condition équivalente sur le volume molaire v .

3°) a) Exprimer l'enthalpie $H = U + PV$ du gaz en fonction de T et P .

b) Montrer que si $z = \frac{Pb}{RT} \ll 1$, un développement limité de H au second ordre en z conduit à l'expression approchée :

$$H(T, P, N) \approx NkT(a+1) + \frac{N}{N_A}Pb - \frac{N}{N_A} \frac{P^2 b^2}{RT}$$

On rappelle que pour $|\epsilon| \ll 1$ on a $\sqrt{1+\epsilon} \approx 1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8}$.

c) En déduire que C_v et la capacité calorifique à pression constante C_p du gaz satisfont la relation de Mayer, à des termes du second ordre près selon z .

- Partie II -

Dans toute la suite du problème (partie II et partie III), on suppose que les conditions de température et de pression sont telles que le gaz G puisse être considéré comme un gaz parfait et l'on considère une quantité de ce gaz égale à une mole.

4°) a) Dans cette approximation, donner les expressions correspondantes de l'entropie molaire $s(T, v)$ et de l'énergie interne molaire $u(T)$ du gaz.

b) Montrer que $a = \frac{1}{\gamma - 1}$ où $\gamma = C_p/C_v$.

5°) On fait subir à la mole de gaz G un cycle C_1 constitué des transformations suivantes

- une détente adiabatique réversible $A(T_1, v_0) \rightarrow B(T_2, v_B)$ avec $T_2 < T_1$;
- une compression isotherme réversible $B(T_2, v_B) \rightarrow C(T_2, v_0)$ au cours de laquelle le gaz G est en contact avec un thermostat \mathcal{T}_2 de température T_2 ;
- à partir de l'état C , le gaz est mis en contact direct avec un thermostat \mathcal{T}_1 de température T_1 et effectue une transformation à volume constant en revenant à son état initial A .

a) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron. Préciser s'il est ou non moteur.

b) Calculer v_B en fonction de v_0, T_1, T_2 et γ .

6°) a) Pour chacune des transformations du cycle, calculer le travail et la quantité de chaleur reçus par le gaz, que l'on exprimera uniquement en fonction de T_1, T_2 , de la capacité calorifique molaire à volume constant c_v et de R . Préciser le signe de chacune de ces quantités.

b) Montrer que le travail total W_1 reçu par le gaz ne dépend en fait que de T_1 et de T_2 (et non pas de v_0).

7°) a) Définir le rendement r_1 du cycle et montrer qu'il pour expression

$$r_1 = \frac{\varphi(x)}{x - 1}, \quad \text{où } \varphi(x) = x - 1 - \ln x$$

avec $x = T_1/T_2$. Pour la suite du problème, on admettra que la quantité $\varphi(x)$ est strictement positive pour tout $x > 0$ et nulle si et seulement si $x = 1$.

b) Comparer r_1 au rendement $r_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ d'une machine de Carnot qui fonctionnerait entre les deux mêmes thermostats. Pour cela, on exprimera la différence $r_c - r_1$ en fonction de $y = 1/x$ et on utilisera la propriété $\varphi(y) > 0$. Que peut-on en conclure quant à la nature réversible ou non du cycle C_1 ?

c) Confirmer cette conclusion en calculant la variation d'entropie totale sur le cycle du système Σ constitué par le gaz et les deux thermostats. Commenter le résultat.

- Partie III -

Dans cette partie, on veut comparer les rendements des deux cycles décrits ci-après. Le premier, C_2 , comprend

- une détente réversible isotherme $A(T_1, v_0) \rightarrow A'(T_1, v_1)$;
- une transformation à volume constant $A'(T_1, v_1) \rightarrow C'(T_2, v_1)$ tout au long de laquelle le gaz a été en contact avec le thermostat \mathcal{T}_2 de température $T_2 < T_1$;

- une compression réversible isotherme $C'(T_2, v_1) \rightarrow C(T_2, v_0)$;
- une transformation à volume constant $C(T_2, v_0) \rightarrow A(T_1, v_0)$ tout au long de laquelle le gaz a été en contact avec le thermostat \mathcal{T}_1 de température T_1 .

Le second cycle, C_3 , est un cycle réversible comprenant les transformations suivantes :

- la détente réversible isotherme $A(T_1, v_0) \rightarrow A'(T_1, v_1)$;
- une détente adiabatique réversible $A'(T_1, v_1) \rightarrow B'(T_2, v_2)$;
- une compression réversible isotherme $B'(T_2, v_2) \rightarrow B(T_2, v_B)$;
- la compression adiabatique réversible $B(T_2, v_B) \rightarrow A(T_1, v_0)$.

8°) a) Représenter les deux cycles dans un même diagramme de Clapeyron en précisant leurs sens.

b) Montrer que le gaz reçoit le même travail total W dans l'un et l'autre cycle (Pour cela on pourra utiliser judicieusement le résultat du 6°b)). Exprimer ce travail en fonction de T_1 , T_2 , R et du rapport v_1/v_0 .

c) Définir et calculer le rendement r_2 du cycle C_2 et le rendement r_3 du cycle C_3 . Comparer r_2 à r_3 . Conclusion ?

9°) Pour chacun des deux cycles, calculer la variation d'entropie totale du système Σ . Préciser la cause d'irréversibilité du cycle C_2 .

Corrigé

- Partie I -

1°) a) $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{Nka}{U}$, d'où $U = NkaT$.

b) $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nka = \text{constante}$.

2°) a) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} + Nk\frac{Nb}{N_A V^2}$, d'où $P = kT \left[\frac{N}{V} + \frac{N^2 b}{N_A V^2} \right]$.

b) $N/V = N_A/v$, $R = kN_A$, $P = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b}{v} \right]$.

c) On résout l'équation $\frac{b}{v^2} + \frac{1}{v} - \frac{P}{RT} = 0$, en tenant compte de $v > 0$. On trouve $1/v$ puis

$$v = \frac{RT}{2P} \left[1 + \sqrt{1 + 4z} \right], \text{ avec } z = \frac{Pb}{RT}$$

d) On a $v \simeq \frac{RT}{P}$ si $z \ll 1$, ce qui, au regard de l'expression de P trouvée précédemment, revient aussi à la condition $v \gg b$.

3°) a) $H = NkT \left[a + 1 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 4z} - 1 \right] \right]$

b) $H \simeq NkT [a + 1 + z - z^2] = NkT(a + 1) + \frac{N}{N_A} Pb - \frac{N}{N_A} \frac{P^2 b^2}{RT}$

c) $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \simeq Nk(a + 1) + \frac{N}{N_A} \frac{P^2 b^2}{RT^2} = Nk(a + 1) \left[1 + \frac{z^2}{a + 1} \right]$, d'où l'on déduit $C_p \simeq Nk(a + 1) = \text{constante}$, à un terme du second ordre près selon z .

xx

- Partie II -

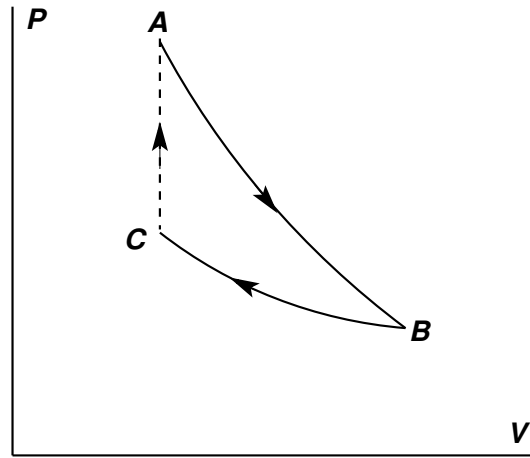
4°) a) $b = 0$, d'où $u(T) = N_A k T a = R T a$, et

$$s(T, v) = N_A k \ln \left[\left(\frac{u}{N_A} \right)^a \frac{v}{N_A} \right] = R \left[a \ln T + \ln v + \ln \frac{(ka)^a}{N_A} \right]$$

b) $c_v = \frac{du}{dT} = N_A k a = R a$, $c_p - c_v = R$, d'où $c_p = R(a + 1)$, puis $\frac{c_p}{c_v} = \gamma = \frac{a + 1}{a}$, soit

$$a = \frac{1}{\gamma - 1}.$$

5°) a)



Dans le plan (P, V) , le cycle est parcouru dans le sens opposé au sens trigonométrique : il est moteur.

b) $\Delta_{AB}[s] = 0$, donc $v_0 T_0^a = v_B T_B^a$, soit $v_B = v_0 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$.

6°) a) • AB : $Q_{AB} = 0$, $W_{AB} = \Delta_{AB}[u] = c_v(T_2 - T_1) < 0$;

• BC : $\Delta_{BC}[u] = 0$, et $W_{BC} = -RT_2 \ln \frac{v_0}{v_B} = \frac{RT_2}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_2} = -Q_{BC} > 0$;

• CA : $W_{CA} = 0$, $Q_{CA} = \Delta_{CA}[u] = c_v(T_1 - T_2) > 0$.

b) $W_1 = c_v \left[T_2 - T_1 + T_2 \ln \frac{T_1}{T_2} \right]$ ne dépend que de T_1 et T_2 .

7°) a) $r_1 = -\frac{W_1}{Q_{CA}} = \frac{1}{T_1 - T_2} \left[T_1 - T_2 - T_2 \ln \frac{T_1}{T_2} \right] = \frac{\varphi(x)}{x-1}$ où $x = T_1/T_2$ et $\varphi(x) = x - 1 - \ln x$.

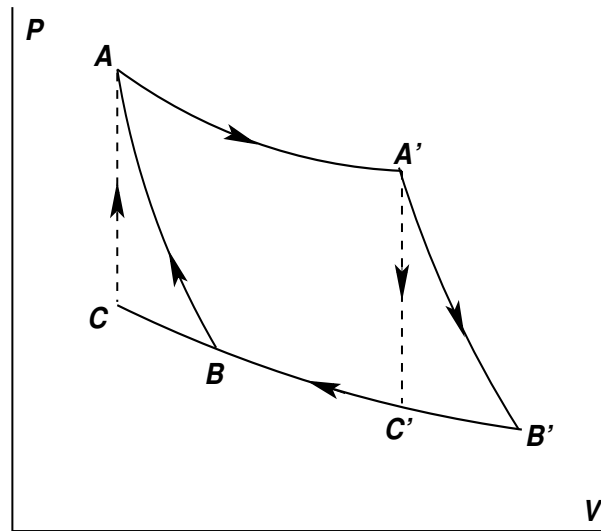
b) $r_c - r_1 = 1 - y - 1 + \frac{\ln x}{x-1} = \frac{y}{y-1} [y - 1 - \ln y] > 0$. Le gaz n'est en contact thermique qu'avec les deux mêmes thermostats que ceux auxquels se réfère ladite machine de Carnot. Son rendement étant strictement inférieur à r_c , le cycle est irréversible d'après le théorème de Carnot.

c) $\Delta S_\Sigma \equiv -\frac{Q_{CA}}{T_1} - \frac{Q_{BC}}{T_2} = c_v \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 - \ln \frac{T_2}{T_1} \right] > 0$. Le système Σ est isolé thermiquement. La variation de son entropie étant strictement positive, le cycle est irréversible (principe d'évolution).

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Partie III -

8°) a)



b) Dans le plan (P, V) , considérons les deux "sous-cycles" $A'B'C'A'$ et $ABCA$, parcourus dans le même sens, opposé au sens trigonométrique. Tous deux sont du même type que celui étudié dans la partie II, et fonctionnent de plus entre les mêmes températures extrêmes T_1 et $T_2 < T_1$. D'après 6°) b), ils correspondent au même travail : $W_{A'B'C'A'} = W_{ABCA} = w$ qui ne dépend que de T_1 et T_2 . Tenant compte de l'interprétation géométrique du travail dans le plan (P, V) , et prenant garde aux signes, le travail correspondant au cycle C_2 est $W_2 = W_{AA'C'BA} + w$, tandis que celui correspondant au cycle C_3 est $W_3 = W_{AA'C'BA} + w$. On a donc bien $W_3 = W_2 = W$, et $W = -R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_1}{v_0}$.

c) $r_3 = -\frac{W}{Q_{AA'}} = 1 + \frac{Q_{B'B}}{Q_{AA'}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ (rendement de Carnot); $r_2 = -\frac{W}{Q_{AA'} + Q_{CA}}$ et $r_2 < r_3$ car $Q_{CA} = c_v(T_1 - T_2) > 0$. Explicitement :

$$r_2 = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_1}{v_0}}{c_v(T_1 - T_2) + RT_1 \ln \frac{v_1}{v_0}}$$

9°) Le cycle C_2 est irréversible (d'où $r_2 < r_3$), car, tandis que dans les deux transformations $A'C'$ et CA le gaz est en contact avec l'un ou l'autre des deux thermostats, celles-ci sont effectuées à volume constant et ne peuvent donc être isothermes.

Juin 2010

NB : Les parties I et II sont indépendantes.

- I - Question de cours et application (1/2 h)

1°) On rappelle que la condition d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide d'un corps pur à la température T et sous la pression P s'exprime par l'égalité des enthalpies libres molaires respectives $g_\ell(T, P)$ et $g_s(T, P)$ de l'une et l'autre phase :

$$g_\ell(T, P) = g_s(T, P)$$

Etablir avec soin cette relation.

2°) Notant, pour le corps considéré à la température T , $L_f(T)$ sa chaleur latente molaire de fusion, V_ℓ le volume molaire de sa phase liquide, V_s le volume molaire de sa phase solide, démontrer la formule de Clapeyron-Clausius

$$L_f(T) = T(V_\ell - V_s) \frac{dP_f}{dT}$$

où $\frac{dP_f}{dT}$ est la pente de la courbe de fusion dans le plan (T, P) .

3°) A la pression ordinaire $P_0 = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$, la température de fusion du phosphore est $T_f = 317 \text{ K}$. Les volumes *massiques* de la phase liquide et de la phase solide ont alors pour valeurs respectives $v_\ell = 0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $v_s = 0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, et sa chaleur latente *massique* de fusion est égale à $\ell_f \approx 20 \text{ J g}^{-1}$. On observe que la courbe de fusion du phosphore est pratiquement rectiligne jusqu'à des pressions de l'ordre de 150 atm.

a) Dans les conditions ci-dessus, quelle quantité de phosphore peut être liquéfiée par l'apport d'une quantité de chaleur égale à 50 J à une masse de 10 g de phosphore solide ?

b) Quelle est la température de fusion du phosphore à 30 atm ?

- II - Problème (1 h 30)

- A -

On considère une tige de caoutchouc de forme cylindrique que l'on soumet à une force de traction f , colinéaire à son axe. On admettra que la section droite de la tige reste constante. Lorsque la tige n'est soumise à aucune force de traction ($f = 0$), sa longueur est ℓ_0 . On admettra que cette longueur "au repos" ℓ_0 est indépendante de la température. A la température T , la tige, soumise à la force de traction $f \neq 0$, a pour longueur

$$\ell = \ell_0 + \frac{f}{K(T)}$$

où $K(T)$ est une fonction de la température. Dans une transformation infinitésimale réversible où la longueur ℓ varie de $d\ell$ et où la température T varie de dT , le travail et la chaleur reçues par la tige ont respectivement pour expressions

$$\vec{d}W = f d\ell, \quad \text{et} \quad \vec{d}Q = C_\ell dT + \lambda d\ell$$

où C_ℓ est la capacité calorifique de la tige à longueur constante et λ un coefficient calorimétrique. Dans la suite, l'expression de C_L sera prise égale à

$$C_\ell = C_\ell(T) = bT$$

où b est une constante positive.

1°) a) Etablir une expression de λ en appliquant le premier et le second principes de la Thermodynamique.

b) Montrer que $K(T)$ est nécessairement de la forme

$$K(T) = AT + B$$

c) Dans la suite, on prendra $B = 0$. Quelle est alors l'expression de λ ?

2°) a) L'expérience montre qu'à longueur constante $\ell > \ell_0$, la force de *tension* $-f$ diminue lorsqu'on chauffe la tige. Quel est le signe de A ?

b) Quel phénomène peut-on alors prévoir si l'on chauffe la tige alors qu'elle est soumise à une force de traction constante f_0 ?

3°) Déterminer les fonctions d'état énergie interne $U_c(T, \ell)$ et entropie $S_c(T, \ell)$ de la tige de caoutchouc.

- B -

Un récipient cylindrique horizontal de section droite σ , comporte deux compartiments (1) et (2) séparés par un piston. Le récipient et le piston ne sont ni déformables ni dilatables. Lorsque la longueur du premier compartiment est L_1 , celle du second est $L_2 = L - L_1$, L étant constant. L'ensemble du récipient et du piston a une capacité calorifique \mathcal{C} constante. La tige de caoutchouc de la partie A est tendue selon l'axe du récipient entre le piston et l'autre extrémité du compartiment (1) (voir figure 1).

On introduit n moles d'un gaz parfait monoatomique G dans le compartiment (1) et $2n$ moles de ce même gaz dans le compartiment (2). On appellera système Σ l'ensemble constitué par le récipient, le piston, la tige de caoutchouc et les gaz G_1 et G_2 contenus dans les compartiments (1) et (2) respectivement.

Dans un premier temps, le récipient est en contact avec un thermostat de température T_0 .

4°) Définir et déterminer les fonctions d'état énergie interne U_Σ et entropie S_Σ du système Σ .

5°) Montrer que si le piston n'est relié à aucun mécanisme extérieur au système Σ , l'énergie libre

$$F = U_\Sigma - T_0 S_\Sigma$$

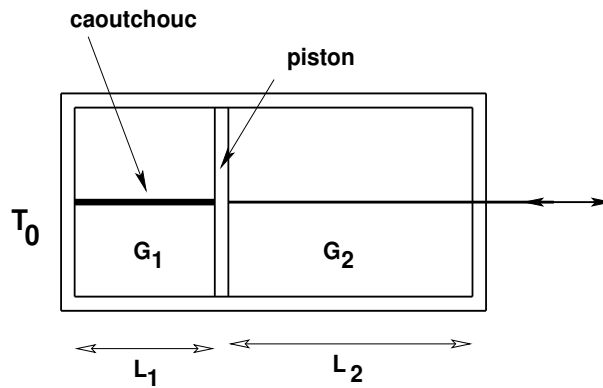


FIGURE 1 – Le système Σ en contact avec un thermostat

est le potentiel thermodynamique adapté aux transformations de Σ .

6°) On suppose que la longueur au repos de la tige de caoutchouc vaut $\ell_0 = \frac{L}{3}$. A température fixée $T = T_0$, trouver la valeur L_{1m} de L_1 qui rend F minimum. Comment aurait-on pu obtenir ce résultat autrement ?

7°) A l'aide d'un levier extérieur agissant sur le piston, on fait passer *réversiblement* la longueur de la tige de caoutchouc de la valeur $\frac{L}{3}$ à la valeur $\frac{L}{3}(1+x)$. Pour des évaluations numériques, on prendra $x = 1/10$.

a) Déterminer les travaux W_1 , W_2 , W_c reçus, respectivement, par le gaz G_1 du compartiment (1), par le gaz G_2 du compartiment (2) et par la tige de caoutchouc, en précisant leurs signes. En déduire le travail total W reçu par Σ .

b) Quelles ont été les variations d'énergie interne ΔU_Σ , d'entropie ΔS_Σ et d'énergie libre ΔF dans cette transformation ? Quels sont leurs signes ?

c) Quelle a été la chaleur Q reçue par Σ ?

d) Quelle a été la variation d'entropie du système constitué par le thermostat et le système Σ ?

8°) Le piston étant en cette position $L_1 = \frac{L}{3}(1+x)$, il est détaché du levier et brutalement relâché. On admettra que, du fait d'inévitables frottements, il se stabilise en une certaine position finale. On admettra aussi que dans cette opération la tige de caoutchouc se comporte comme un ressort tout en gardant son orientation horizontale.

a) Quel est l'état final du système Σ à la fin de cette transformation ?

b) Quel travail W' et quelle chaleur Q' le système Σ a-t-il reçus ?

c) Déterminer les variations d'entropie $\Delta' S_\Sigma$ et d'énergie libre $\Delta' F$ correspondante et préciser leurs signes. Ces résultats sont-ils compatibles avec le principe d'évolution ?

Dans un deuxième temps, le récipient est isolé thermiquement du monde extérieur.

9°) Lorsqu'aucune force extérieure au système Σ n'est exercée sur le piston et que Σ est à l'équilibre à une température donnée, quelle est la longueur de la tige de caoutchouc ?

10°) Un opérateur extérieur agissant sur la piston fait passer réversiblement la longueur L_1 de $\frac{L}{3}$ à $\frac{L}{3}(1+x)$. Expliciter, sans la résoudre, l'équation qui permet d'obtenir la température finale T_f de Σ en fonction de sa température initiale T_0 .

11°) Puis l'opérateur relâche brusquement le piston qui revient vers une position d'équilibre que l'on précisera.

a) Quelle est la température finale T'_f dans le récipient ?

b) Calculer la variation d'entropie de Σ . Commenter le résultat.

Corrigé

- Question de cours et application -

1°) Si un équilibre entre les deux phases existe aussi dans les conditions $(T + dT, P + dP)$, on a encore $g_\ell(T + dT, P + dP) = g_s(T + dT, P + dP)$. D'où

$$g_\ell(T + dT, P + dP) - g_\ell(T, P) = dg_\ell(T, P) = g_s(T + dT, P + dP) - g_s(T, P) = dg_s(T, P)$$

Utilisant la formule générale $dg = VdP - sdT$, où V et s sont le volume molaire et l'entropie molaire, respectivement, on en déduit la relation $V_\ell dP - s_\ell dT = V_s dP - s_s dT$, et la pente de la courbe de fusion :

$$\frac{dP_f}{dT} = \frac{s_\ell - s_s}{V_\ell - V_s}$$

Or, la chaleur latente molaire de fusion $L_f(T)$ est liée à la variation d'entropie résultant de la transformation, à la température T , d'une mole de substance de l'état solide à l'état liquide par $L_f(T) = T [s_\ell(T) - s_s(T)]$. D'où la formule de Clapeyron-Clausius :

$$L_f(T) = T(V_\ell - V_s) \frac{dP_f}{dT}$$

2°) a) $q = \ell_f \Delta m$, soit $\Delta m = \frac{q}{\ell_f} = \frac{50}{20} \text{ g} = 2,5 \text{ g}$.

b) D'après les données, la pente de la courbe de fusion est quasiment constante dans le domaine exploré, donc $\frac{dP_f}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_f(T_0)}{T_0 [V_\ell(T_0) - V_s(T_0)]}$, soit

$$\Delta T = \frac{\Delta P T_0 [V_\ell(T_0) - V_s(T_0)]}{L_f(T_0)} = 2,9 \times 0,317 \text{ K} \simeq 0,9 \text{ K}$$

et $T' \simeq 317,9 \text{ K}$.

xx

- Problème - Partie A -

1°) a) On définit $F = U - TS$, dont la différentielle est $dF = dU - TdS - SdT = "dW" - SdT = fd\ell - SdT$. Exprimant que celle-ci est une différentielle totale exacte, et tenant compte de $dS = \frac{1}{T} [C_\ell dT + \lambda d\ell]$, il vient

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\ell = -\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T = -\frac{\lambda}{T} \quad \text{soit} \quad \lambda = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\ell$$

b) Exprimant ensuite que dS est une d.t.e. et tenant compte des hypothèses, il vient :

$$\left(\frac{\partial C_\ell/T}{\partial \ell}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_\ell}{\partial \ell}\right)_T = 0 = \left(\frac{\partial \lambda/T}{\partial T}\right)_\ell = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_\ell = -(\ell - \ell_0) \frac{d^2 K}{dT^2}$$

On en déduit que $K(T)$ est nécessairement de la forme $K(T) = AT + B$.

c) Prenant $B = 0$, on obtient $f = AT(\ell - \ell_0) = -\lambda$.

2°) a) Pour $\ell > \ell_0$, f augmente avec T , donc A est positif.

b) Pour f constant, ℓ et T varient en sens inverses : lorsque T augmente, le fil se rétracte.

3°) $dU_c = C_\ell(T)dT + (\lambda + f)d\ell \equiv C_\ell(T)dT$, d'où $U_c = U_c(T) = \frac{bT^2}{2} + U_0$, où U_0 est une constante. Puis $dS_c = \frac{C_\ell}{T}dT + \frac{\lambda}{T}d\ell = b dT - A(\ell - \ell_0)d\ell$, d'où $S_c = S_c(T, \ell) = bT - \frac{A}{2}(\ell - \ell_0)^2 + S_0$ où S_0 est une constante.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- Problème - Partie B -

4°) a) $U_{G_1} = nC_v T + U_{0_1}$, $U_{G_2} = 2nC_v T + U_{0_2}$, avec $C_v = \frac{3R}{2}$; $U_r = U_{\text{récip.}+\text{pist.}} = CT + U_{0_r}$;

$S_{G_1} = nC_v \ln T + nR \ln L_1 + S_{0_1}$, $S_{G_2} = 2nC_v \ln T + 2nR \ln L_2 + S_{0_2}$; $S_r = C \ln T + S_{0_r}$, où l'on a tenu compte du fait que $V_1 = \sigma L_1$, $V_2 = \sigma L_2$.

b) $U_\Sigma = \left[3nC_v + C \right] T + \frac{bT^2}{2} + U_{0_\Sigma}$,

$S_\Sigma = \left[3nC_v + C \right] \ln T + bT + nR \ln L_1 + 2nR \ln L_2 - \frac{A}{2}(L_1 - \ell_0)^2 + S_{0_\Sigma}$.

5°) a) D'après le principe d'évolution, le système comprenant Σ et le thermostat étant isolé, son entropie ne peut que croître ou rester constante. Dans une transformation où le thermostat cède à Σ la chaleur Q_Σ , son entropie varie de $\Delta S_{\text{Therm.}} = -\frac{Q_\Sigma}{T_0}$ et l'on a donc

$\Delta S_\Sigma - \frac{Q_\Sigma}{T_0} \geq 0$. Or $Q_\Sigma = \Delta U_\Sigma$ car $W_\Sigma = 0$, par hypothèse. On en tire $\Delta [U_\Sigma - T_0 S_\Sigma] \leq 0$, soit $\Delta F_\Sigma \leq 0$. L'énergie libre F_Σ est donc le potentiel thermodynamique adaptée à ce type de transformations.

b) $F_\Sigma(T_0, L_1) = \Phi(T_0) + nR \ln L_1 + 2nR \ln[L - L_1] - \frac{A}{2}(L_1 - \ell_0)^2$

6°) L_{1m} est définie par $\frac{\partial F_\Sigma}{\partial L_1} = 0$, soit par l'équation

$$AT_0(L_{1m} - \ell_0) - \frac{nRT_0}{L_{1m}} + \frac{2nRT_0}{L - L_{1m}} = 0$$

Avec $\ell_0 = L/3$, cette équation devient

$$(L_{1m} - \ell_0) \left[AT_0 + \frac{3nRT_0}{L_{1m}(L - L_{1m})} \right] = 0$$

et a pour seule solution $L_{1m} = \ell_0 = L/3$. On retrouve facilement ce résultat en notant que l'équilibre mécanique du piston est obtenu lorsque la résultante des forces qui s'exercent sur lui est nulle, ce qu'on exprime en disant que la différence des forces de pression venant

des gaz des deux compartiments doit être égale à la force f , soit : $\sigma(P_2 - P_1) = f$ ou $AT_0(\ell - \ell_0) = \frac{2nRT_0}{L - \ell} - \frac{nRT_0}{\ell} = \frac{nRT_0}{\ell(L - \ell)} [2\ell - L + \ell] = \frac{3nRT_0}{\ell(L - \ell)} [\ell - \ell_0]$.

$$7^\circ) \text{ a) } W_1 = -nRT_0 \ln(1+x) < 0; W_2 = -2nRT_0 \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] > 0; W_c = \int_{\frac{L}{3}}^{\frac{L(1+x)}{3}} f d\ell = \frac{AT_0 L^2 x^2}{18} > 0.$$

$$W = nRT_0 \left\{ -2 \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] - \ln(1+x) \right\} + \frac{AT_0 L^2 x^2}{18}$$

On note que $-2 \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] - \ln(1+x) = \ln \left[\frac{1}{1 - x^2 + \frac{x^2}{4}(1+x)} \right] > 0$ car $x < 2$ donc $x < 3$. Le travail reçu est donc *positif*.

b) U_Σ ne dépend que de T . Donc $\Delta U_\Sigma = 0$; la transformation étant réversible est isotherme et $\Delta S_\Sigma = \frac{Q_\Sigma}{T_0} = -\frac{W_\Sigma}{T_0} < 0$; $\Delta F_\Sigma = \Delta U_\Sigma - T_0 \Delta S_\Sigma = W_\Sigma > 0$.

c) $Q = -W_\Sigma < 0$.

d) $\Delta S_{\Sigma + \text{Therm.}} = 0$ (adiabatique réversible pour l'ensemble).

8°) a) A l'état final : $T = T_0$, $L_1 = \ell_0 = L/3$.

b) $\Delta U_\Sigma = 0$ et comme $W'_\Sigma = 0$, on a $Q'_\Sigma = 0$.

c) $\Delta' S_\Sigma = -\Delta S_\Sigma = \frac{W}{T_0} > 0$; $\Delta' F_\Sigma = -T_0 \Delta' S_\Sigma = -W < 0$ (W du 7°).

9°) Le système Σ ne peut effectuer que des transformations adiabatiques. Pour celles-ci, l'entropie est le potentiel thermodynamique adapté. A l'équilibre, $\frac{\partial S_\Sigma}{\partial L_1} = 0$. On retrouve l'équation $\frac{nR}{L_1} - \frac{2nR}{L - L_1} - A(L_1 - \ell_0) = 0$, et à nouveau $L_1 \text{ équilibre} = \ell_0 = L/3$.

10°) $\Delta S_\Sigma = 0$ car il s'agit d'une transformation isentropique de Σ . On obtient l'équation

$$\left[3nC_v + C \right] \ln \frac{T_f}{T_0} + b(T_f - T_0) + nR \ln(1+x) + 2nR \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] - \frac{AL^2 x^2}{18} = 0 \quad \text{ou}$$

$$\left[3nC_v + C \right] \ln \frac{T_f}{T_0} + b(T_f - T_0) = \frac{AL^2 x^2}{18} - nR \ln(1+x) - 2nR \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] > 0$$

On peut en conclure que $T_f > T_0$.

11°) a) La transformation est adiabatique et irréversible. On a $Q_\Sigma = 0$, et comme $W_\Sigma = 0$, on en déduit $\Delta U_\Sigma = 0$ et par suite $T_f = T_0$.

b) $\Delta S_\Sigma = -nR \left\{ 2 \ln \left[1 - \frac{x}{2} \right] + \ln(1+x) \right\} + \frac{AL^2 x^2}{18} > 0$: adiabatique irréversible, résultat conforme au principe d'évolution.

Juin 2010

NB : Les problèmes I et II sont indépendants.

- Problème I (1h) -

On rappelle les expressions des différentielles de l'énergie interne molaire U et de l'entropie molaire S d'un gaz G :

$$dU = C_v dT + (\ell - P)dV \quad , \quad dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

V étant le volume molaire de G , T sa température et P sa pression.

1°) a) Démontrer la relation

$$\ell = TP\beta \quad , \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

b) Démontrer la relation

$$h = -TV\alpha \quad , \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

2°) On définit l'énergie libre molaire F de G par la relation $F = U - TS$. Prouver que l'on a

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad , \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

3°) On donne

$$F(T, V) = -RT \ln \left(\frac{V - b}{b} \right) - \varphi(T) - \frac{a}{VT}$$

où a et b sont des constantes positives, R la constante des gaz parfaits, et $\varphi(T)$ une fonction de la température.

a) Etablir l'équation d'état du gaz, sous la forme $P = P(T, V)$.

b) Trouver l'expression $S(T, V)$ de l'entropie du gaz.

c) En déduire $C_v(T, V)$, puis trouver l'expression générale de $\varphi(T)$, sachant que C_v tend vers une constante C lorsque $V \rightarrow \infty$.

4°) a) On rappelle la relation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

A partir de l'équation d'état, calculer $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ et déduire de cette relation l'expression du coefficient thermoélastique $\alpha(T, V)$.

b) Montrer que si $\frac{b}{V} \ll 1$ et $\frac{a}{RT^2V} \ll 1$, α prend la forme approchée

$$\alpha \simeq \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{3a}{RT^2V} \right)$$

5°) On définit le coefficient de Joule-Thomson μ par

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

$H = U + PV$ étant l'enthalpie du gaz.

a) Démontrer que l'on a

$$\mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

b) En utilisant l'expression approchée de α , montrer que μ s'annule pour une température T_i que l'on explicitera en fonction des données. Définir les domaines où une diminution de la pression du gaz à enthalpie constante provoque soit une élévation, soit une diminution de la température du gaz.

c) Application numérique : calculer T_i sachant que $a = 5,4 \cdot 10^{-2}$ SI, $b = 1,2 \cdot 10^{-8}$ SI, $R = 25/3$ SI.

- Problème II (1 h) -

- A -

Un gaz parfait G a pour chaleur molaire à volume constant $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ où R est la constante des gaz parfaits et γ une constante positive supérieure à 1.

1°) Exprimer sa chaleur molaire à pression constante C_p en fonction de R et γ .

2°) Soient $A(T_A, P_A)$ et $B(T_B, P_B)$ deux états d'équilibre du gaz G , définis par les variables température T et pression P . Exprimer la variation d'entropie molaire du gaz entre ces deux états, uniquement en fonction de T_A, P_A, T_B, P_B, R et γ .

3°) Une mole du gaz G subit la suite de transformations irréversibles suivantes :

- une transformation (a) adiabatique $A(T_A, P_A) \rightarrow B(T_B, P_B)$
- une transformation (b) à pression extérieure constante $P_B : B(T_B, P_B) \rightarrow C(T_A, P_B)$.

a) Exprimer, en fonction de T_A, T_B, R et γ les travaux W_a et W_b reçus par le gaz dans les transformations (a) et (b) respectivement, puis le travail total W et la chaleur totale Q reçus par le gaz dans cette suite de transformations.

b) Que peut-on dire de la variation d'entropie $\Delta_a S$ du gaz dans la transformation (a) ? Justifier la réponse. En déduire une limite inférieure W_m de W en précisant à quelle condition cette limite pourrait être atteinte.

- B -

Les transformations envisagées maintenant sont toutes réversibles.

On fait subir à une mole de gaz parfait G la suite de transformations suivante :

- une transformation $A_0(T_0, P_0) \rightarrow B_1(T_1, P_1)$ dite "polytropique", d'équation

$$PV^q = \text{constante} \quad (2)$$

où q est un nombre réel donné tel que $1 < q < \gamma$;

- une transformation à pression extérieure constante $P_1 : B_1(T_1, P_1) \rightarrow A_1(T_0, P_1)$.

4°) a) Démontrer que le travail total W_1 reçu par le gaz dans cette suite de transformations a pour expression

$$W_1 = \frac{R(T_1 - T_0)}{q - 1}$$

b) Exprimer T_1 en fonction de T_0 , P_1 et P_0 .

c) Comparer alors W_1 à la limite inférieure W_m trouvée pour le travail reçu dans la suite de transformations de la partie précédente. Montrer que l'on pouvait prévoir le résultat.

♣ La suite de transformations précédente est une modélisation d'une compression d'un gaz dans un compresseur simple à un seul étage. On veut maintenant évaluer le gain énergétique que l'on peut réaliser en utilisant un compresseur à N étages pour faire passer le gaz G d'un état $A_0(T_0, P_0)$ à un état $A_N(T_0, P_N)$ par une succession de transformations réversibles. Pour simplifier, on prendra ici $N = 2$.

- Dans une première transformation polytropique $A_0(T_0, P_0) \rightarrow B_1(T_1, P_1)$ d'équation donnée par (2), le gaz est comprimé dans le premier étage du compresseur de la pression P_0 à la pression P_1 .

- La pression restant égale à P_1 , le gaz est ensuite refroidi dans un échangeur jusqu'à la température T_0 où il atteint l'état d'équilibre $A_1(T_0, P_1)$.

- Le second étage du compresseur fonctionne comme le premier. Par une transformation polytropique $A_1(T_0, P_1) \rightarrow B_2(T_2, P_2)$ d'équation (2), le gaz est comprimé de la pression P_1 à la pression P_2 , puis est refroidi à pression constante P_2 jusque l'état $A_2(T_0, P_2)$.

5°) Représenter dans le plan (P, V) les transformations menant de A_0 à A_2 , correspondant soit à un compresseur à un étage, soit à un compresseur à deux étages.

6°) Exprimer, en fonction de T_0 , P_0 , P_1 , P_2 , R et q , le travail total W_2 reçu par le gaz dans le compresseur à deux étages et le comparer au travail correspondant au compresseur à un étage.

7°) La pression P_1 est une variable ajustable. Montrer qu'en choisissant judicieusement cette pression, on peut minimiser W_2 . En faisant ce choix, que devient l'expression de W_2 ?

8°) Comparer les températures les plus élevées obtenues dans les deux types de compresseur.

Corrigé

- Problème I -

1°) a) La différentielle $dF = -PdV - SdT$ de la fonction d'état $F = U - TS$, est une d.t.e., d'où $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T}$, soit $\ell = TP\beta$.

b) La différentielle $dG = VdP - SdT$ de la fonction d'état $G = F + PV$ est une d.t.e., d'où $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T}$, soit $h = -TV\alpha$.

2°) a) $dF = -PdV - SdT$, donc, par définition de la différentielle d'une fonction, $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

3°) a) $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$.

b) $S = R \ln \frac{V-b}{b} - \frac{a}{VT^2} + \varphi'(T)$.

c) $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\varphi''(T) + \frac{2a}{VT^2}$. Pour V très grand, C_v tend vers une constante C . Ceci est réalisé si $T\varphi'' = C$, ce qui donne au terme de deux intégrations : $\varphi(T) = CT \ln T + K_1 T + K_2$ où K_1 et K_2 sont deux constantes.

4°) a) $V\alpha = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, ce qui conduit à $\alpha = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V}\right) \frac{1 + \frac{a}{RT^2V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)}{1 - \frac{2a}{RT^2V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2}$.

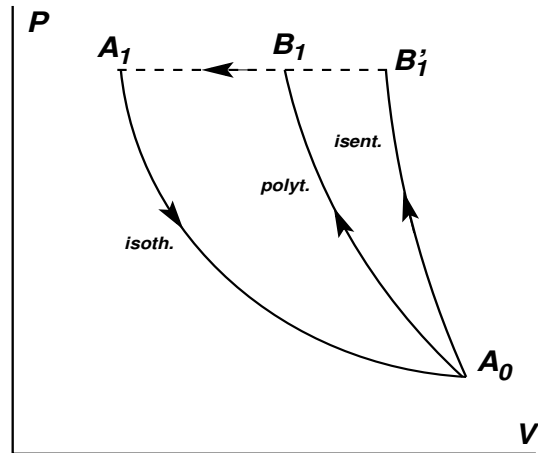
b) $\epsilon_1 = \frac{b}{V} \ll 1$, $\epsilon_2 = \frac{a}{RT^2V} \ll 1$, $T\alpha = (1 - \epsilon_1) \frac{1 + \epsilon_2(1 - \epsilon_1)}{1 - 2\epsilon_2(1 - \epsilon_1)^2} \simeq (1 - \epsilon_1)(1 - 3\epsilon_2) \simeq 1 - \epsilon_1 + 3\epsilon_2$, d'où $\alpha \simeq \frac{1}{T} \left[1 - \frac{b}{V} + \frac{3a}{RT^2V}\right]$.

5°) a) $dT = \frac{1}{C_p} dH - \frac{h+V}{C_p} dP$, d'où $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{h+V}{C_p} = \frac{V}{C_p} [T\alpha - 1]$.

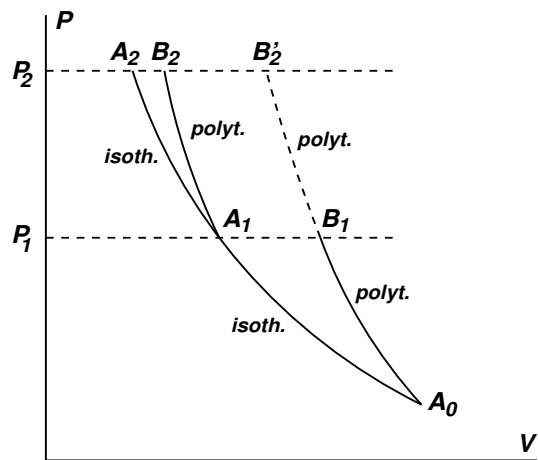
b) $\mu \simeq \frac{b}{C_p} \left[\left(\frac{T_i}{T}\right)^2 - 1\right]$, où $T_i = \sqrt{\frac{3a}{bR}}$; μ est positif pour $T < T_i$, auquel cas une diminution de pression provoque une diminution de température; μ est négatif si $T > T_i$, auquel cas une diminution de pression provoque une élévation de température.

c) $T_i \simeq 1300$ K.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX



5°)



$$6^\circ) W_2 = W_{\text{premier}} + W_{\text{second}} = \frac{RqT_0}{q-1} \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1-\frac{1}{q}} + \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{q}} - 2 \right]$$

$$7^\circ) \frac{\partial W_2}{\partial P_1} = 0 \text{ donne } P_1 = \sqrt{P_0 P_2}. \text{ On a alors } W_2 = \frac{2RqT_0}{q-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}(1-\frac{1}{q})} - 1 \right].$$

Avril 2011

- I - Question de cours (1/2 h)

On rappelle les expressions des différentielles de l'énergie interne U de l'enthalpie H et de l'entropie S d'un gaz :

$$dU = c_V dT + (\ell - P)dV, \quad dH = c_P dT + (h + V)dP$$

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV = \frac{c_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

P , V et T étant, respectivement, la pression le volume et la température du gaz.

1°) Comment nomme-t-on les coefficients c_V et c_P ?

2°) Démontrer les relations

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

3°) Calculer les coefficients ℓ et h pour un gaz parfait. Montrer que dans ce cas c_V et c_P ne dépendent que de la température.

4°) Démontrer que pour une mole d'un gaz parfait, les coefficients c_V et c_P satisfont la relation de Mayer

$$c_P - c_V = R$$

R étant la constante des gaz parfaits.

5°) On suppose que pour le gaz parfait G considéré c_V est une simple constante et l'on pose $c_P/c_V = \gamma$. Démontrer que pour toute transformation isentropique de ce gaz, la pression et le volume sont liés par la relation de Laplace

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

6°) Pour une mole de ce gaz parfait G , donner les expressions générales de l'énergie interne U et de l'entropie S . On exprimera l'entropie tout d'abord en fonction de T et V , puis en fonction de T et P .

- II - Problème (1 h)

Une mole du gaz parfait G précédent effectue un cycle de transformations comprenant :

- une compression réversible isentropique $A(P_A, V_A, T_A) \rightarrow B(P_B, V_B, T_B)$;
- une transformation à volume constant $B \rightarrow C(P_C, V_B, T_C)$ au cours de laquelle le gaz est chauffé par un contact avec un thermostat TH_1 de température T_C ;

- une détente réversible isotherme $C \rightarrow D(P_A, V_D, T_C)$;
- la compression $D \rightarrow A$ à pression extérieure constante P_A au cours de laquelle G est en contact avec un thermostat TH_2 de température T_A .

On suppose données les valeurs de P_A , P_C , T_A et T_C .

7°) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron (plan (P, V)) et montrer que le cycle est moteur.

8°) Exprimer, uniquement en fonction des données P_A , P_C , T_A , T_C , les variables d'état des états A , B , C et D et les présenter dans un tableau.

9°) a) Pour chacune des transformations du cycle calculer : le travail et le chaleur reçus par le gaz, les variations de son énergie interne et de son entropie.

b) Préciser les signes de ces quantités et les présenter dans un tableau.

c) En déduire la variation totale de l'entropie du gaz au bout du cycle et commenter le résultat.

10°) Quelles quantités de chaleur totales Q_1 Q_2 le gaz a-t-il reçues, respectivement, lors de son contact avec le thermostat TH_1 (transformations BC et CD) et lors de son contact avec le thermostat TH_2 ? Quels sont leurs signes?

11°) On note W le travail total reçu par le gaz au bout du cycle et l'on note $\eta = |W|/Q_1$ le rendement de ce cycle et l'on pose $x = P_C/P_A$, $y = T_C/T_A$. Démontrer que l'on a

$$\eta = 1 - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{1 - y}{f(x, y)}, \quad \text{avec} \quad f(x, y) = \frac{1}{\gamma - 1} \left[y - \left(\frac{x}{y} \right)^{\gamma - 1} \right] + y \ln x$$

12°) a) Calculer les variations d'entropie ΔS_1 et ΔS_2 des thermostats TH_1 et TH_2 respectivement.

b) Exprimer, en fonction de Q_1 , T_A , η et $r_c = 1 - T_A/T_C$ uniquement, la variation d'entropie totale ΔS_{tot} du système global comprenant le gaz et les deux thermostats.

c) Montrer que le principe d'évolution permet d'en déduire une inégalité entre r_c et η . Commenter le résultat.

d) Préciser les causes d'irréversibilité du cycle considéré.

13°) Question hors barème.

Montrer que, le rapport y étant fixé, on peut optimiser le rendement η en choisissant convenablement x (on rappelle que $1 < \gamma < 2$). Quelle est la valeur optimale de η ? Comparer cette valeur à r_c dans le cas $y = 4$; on donne $\ln 2 = 0,7$.

Corrigé

- I - Question de cours

1°) C_v et C_p sont les capacités calorifiques, respectivement à volume constant et à pression constante.

2°) dU et dS sont des différentielles "totales exactes", donc

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(\ell - P)}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_v/T}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T}\right)_V$$

d'où l'on tire

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left[-\frac{\ell}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V \right], \quad \text{soit}$$

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Ou peut aussi considérer la fonction d'état $F = U - TS$, dont la différentielle

$$dF = -S dT - P dV$$

est aussi une d.t.e., ce qui conduit à écrire

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

De même, considérant la fonction d'état $G = U - TS + PV$ et exprimant que sa différentielle $dG = -SdT + VdP$ est une d.t.e., on trouve

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

3°) L'équation d'état de n moles de gaz parfait s'écrit $PV = nRT$. On en tire

$$\ell = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \Big|_V = \frac{nRT}{V} = P, \quad h = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{P} \right) \Big|_V = -\frac{nRT}{P} = -V$$

4°) $TdS = C_v dT + PdV = C_p dT - VdP$, d'où

$$[C_p - C_v] dT = PdV + VdP = d(PV) = nRdT, \quad \text{soit}$$

$$C_p - C_v = nR = R \quad \text{pour } n = 1$$

5°) $dS = 0$ implique $[C_p dT] / [C_v dT] = [VdP] / [-PdV] = \gamma$, soit $[d \ln P] / [d \ln V] = -\gamma$, d'où l'on déduit par intégration

$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{constante}_1, \quad \text{puis } PV^\gamma = \text{constante}_2$$

6°) Si C_v est constant, $C_p = C_v + nR$ est constant et $\gamma = C_p/C_v$ aussi. Comme $\ell = P$, il vient

$$dU = C_v dT, \quad dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = C_p dT - \frac{nR}{P} dP$$

et par intégration,

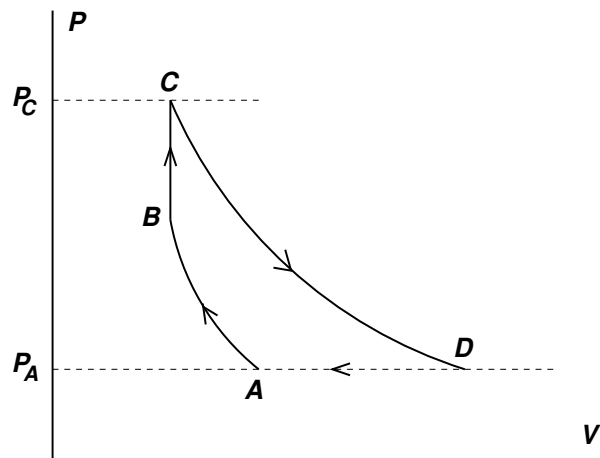
$$U(T) = C_v(T - T_0) + U(T_0), \quad S(T, V) = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S(T_0, V_0)$$

$$S(T, P) = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S(T_0, P_0)$$

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

- II - Problème -

7°)



Dans le plan (P, V) , le cycle est parcouru dans le sens inverse du sens trigonométrique. Le travail total W_{tot} reçu par le gaz à la fin du cycle est donc négatif, il s'agit d'un cycle moteur.

8°) La transformation AB étant isentropique, on a $P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma$, donc $P_B = P_A \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma$,

et comme $V_B = V_C = \frac{RT_C}{P_C}$, $V_A = \frac{RT_A}{P_A}$, il vient

$$P_B = P_A \left(\frac{P_A T_C}{P_C T_A} \right)^\gamma$$

Puis, appliquant $T_B V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$, on obtient aussi

$$T_B = T_A \left(\frac{P_C T_A}{P_A T_C} \right)^{\gamma-1}$$

	P	V	T
A	P_A	$\frac{RT_A}{P_A}$	T_A
B	$P_B = P_A \left(\frac{P_A T_C}{P_C T_A} \right)^\gamma$	$\frac{RT_C}{P_C}$	$T_A \left(\frac{P_C T_A}{P_A T_C} \right)^{\gamma-1}$
C	P_C	$V_C = \frac{RT_C}{P_C}$	T_C
D	P_A	$\frac{RT_C}{P_A}$	T_C

9°) a) • Transformation isentropique AB

$$Q_{AB} = 0, \quad W_{AB} = \Delta_{AB}U = C_v(T_B - T_A) > 0, \quad \Delta_{AB}S = 0$$

• Transformation à volume constant BC

$$W_{BC} = 0, \quad Q_{BC} = \Delta_{BC}U = C_v(T_C - T_B) > 0, \quad \Delta_{BC}S = C_v \ln \frac{T_C}{T_B} > 0$$

• Détente isotherme (réversible) CD

$$\Delta_{CD}U = 0 \text{ (gaz parfait)}, \quad W_{CD} = -RT_C \ln \frac{V_D}{V_C} = -Q_{CD} > 0,$$

$$\Delta_{CD}S = \frac{Q_{CD}}{T_C} = R \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$$

• Compression DA à pression extérieure constante P_A

$$Q_{DA} = \Delta_{DA}H = C_p(T_A - T_D) < 0, \quad W_{DA} = -P_A(V_A - V_D) = R(T_C - T_A) > 0,$$

$$\Delta_{DA}U = C_v(T_A - T_D) < 0, \quad \Delta_{DA}S = C_p \ln \frac{T_A}{T_D} < 0$$

b)

	W	Q	ΔU	ΔS
AB	$C_v(T_B - T_A) > 0$	0	$C_v(T_B - T_A) > 0$	0
BC	0	$C_v(T_C - T_B) > 0$	$C_v(T_C - T_B) > 0$	$C_v \ln \frac{T_C}{T_B} > 0$
CD	$-RT_C \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$	$RT_C \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$	0	$R \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$
DA	$R(T_C - T_A) > 0$	$C_p(T_A - T_D) < 0$	$C_v(T_A - T_D) < 0$	$C_p \ln \frac{T_A}{T_D} < 0$

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta_{\text{tot}}S &= C_v \ln \frac{T_C}{T_B} + R \ln \frac{V_D}{V_C} + C_p \ln \frac{T_A}{T_C} = \frac{R}{\gamma-1} \ln \left[\frac{T_C}{T_A} \left(\frac{P_A T_C}{P_C T_A} \right)^{\gamma-1} \right] + R \ln \frac{P_C}{P_A} \\ &+ \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \frac{T_A}{T_C} = \frac{R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_C}{T_A} \right)^\gamma + \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \frac{T_A}{T_C} = 0 \end{aligned}$$

Ce résultat est normal car la variation totale d'une fonction d'état sur un cycle doit être nulle.

$$10^\circ) Q_1 = Q_{BC} + Q_{CD} > 0, Q_2 = Q_{DA} < 0.$$

$$11^\circ) \eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{C_p(T_A - T_D)}{C_v(T_C - T_B) + RT_C \ln \frac{V_D}{V_C}}$$

On a $T_D = T_C$, $T_B = T_A \left(\frac{P_C T_A}{P_A T_C} \right)^{\gamma-1}$ et $\frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{T_A}{T_C} \right)^\gamma \left(\frac{P_C}{P_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{x^{\gamma-1}}{y^\gamma}$,
 $C_v = \frac{R}{\gamma-1}$, $C_p = \gamma C_v$, d'où

$$\eta = 1 + \frac{\frac{\gamma}{\gamma-1} T_C (y^{-1} - 1)}{\frac{T_C}{\gamma-1} \left(1 - \frac{x^{\gamma-1}}{y^\gamma} \right) + T_C \ln x} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{y-1}{f(x,y)} \quad \text{où}$$

$$f(x,y) = \frac{1}{\gamma-1} \left[y - \left(\frac{x}{y} \right)^{\gamma-1} \right] + y \ln x$$

$$12^\circ) \text{ a) } \Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_C}, \Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_A}, \Delta S_{\text{tot}} = -\frac{Q_1}{T_C} - \frac{Q_2}{T_A}$$

b) On a $W = -Q_1 - Q_2$, $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$, d'où $\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{Q_1}{T_A} \left[\frac{T_A}{T_C} + \eta - 1 \right]$, soit

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{Q_1}{T_A} [r_c - \eta] \quad \text{où } r_c = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

r_c est le rendement d'une machine de Carnot fonctionnant réversiblement avec les deux thermostats.

c) On a $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ (système isolé thermiquement), d'où $\eta < r_c$.

d) Les transformations BC (isochore) et DA (à pression extérieure constante) pendant lesquelles le gaz est en contact thermique avec TH_1 et TH_2 respectivement ne peuvent être des transformations isothermes, donc réversibles. Elles sont irréversibles.

$$13^\circ) x = y^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \text{ d'où } \eta_{\text{max}} = 1 - \frac{y-1}{y \ln y} = 0,46 \text{ pour } y = 4.$$

Juin 2011

- I - Equilibre vapeur-solide (1/2 h)

On note P , T , V , n , U et S , respectivement, la pression, la température, le volume, le nombre de mole, l'énergie interne et l'entropie d'une quantité donnée d'un corps pur. On rappelle l'identité thermodynamique

$$dU = -PdV + TdS + \mu dn$$

où μ est le potentiel chimique du corps pur, qui, pour une phase donnée du corps pur, est aussi l'enthalpie libre molaire de celle-ci.

1°) On définit la fonction d'état $F = U - TS = F(T, V, n)$. Exprimer les dérivées partielles de F en fonction de P , S et μ .

2°) Lorsque le corps pur est en phase vapeur, sa fonction d'état F a pour expression

$$F = F_v(T, V, n) = nRT \left[\ln \left(K \frac{n}{VT^a} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

K et a étant deux constantes positives ; R est la constante des gaz parfaits. Pour cette phase, déterminer

- a) son équation d'état sous la forme $P = P_v(T, V, n)$;
- b) son entropie $S = S_v(T, V, n)$;
- c) $\mu = \mu_v(T, P)$.
- d) Montrer que son énergie interne $U = U_v$ ne dépend que de T .

3°) Lorsque le corps pur est en phase solide, cette même fonction d'état a pour expression

$$F = F_s(T, n) = -nL_0 + 3nRT \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \quad (4)$$

L_0 et θ étant deux constantes positives. On notera que le volume du solide n'intervient pas dans le modèle proposé. Pour cette phase solide, déterminer

- a) son entropie $S = S_s(T, n)$;
- b) $\mu = \mu_s(T)$;
- c) $U = U_s(T, n)$.

On considère maintenant un système hétérogène Σ comportant n moles du corps pur séparées en n_v moles en phase vapeur et n_s moles en phase solide, à l'équilibre à la température T . La phase vapeur occupe un volume V fixé et l'on suppose que le volume occupé par le solide est négligeable devant V . Les phases vapeur et solide sont décrites par les modèles définis respectivement par les équations (3) (avec $n = n_v$) et (4) (avec $n = n_s$).

4°) Exprimer la condition d'équilibre entre les deux phases vapeur et solide et en déduire que la pression d'équilibre en fonction de la température et des constantes du problème est donnée par l'expression

$$P_{\text{sub}}(T) = \frac{R}{K} T^{a+1} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^3 e^{-\frac{L_0}{RT}}$$

5°) Trouver l'expression $L_{\text{sub}}(T)$ de la chaleur latente molaire de sublimation pour ce corps.

- II - Problème (1h 30)

- Partie A -

On considère une mole d'un gaz parfait \mathcal{G} dont les capacités calorifiques molaires à volume constant c_v et à pression constante c_p sont des constantes.

1°) Trouver les expressions de son énergie interne U et de son entropie S . On donnera les deux expressions possibles de l'entropie : soit comme une fonction $S(T, V)$ de la température T et du volume V du gaz, soit comme une fonction $S(T, P)$ de la température et de la pression P du gaz.

2°) Le gaz subit une transformation $A \rightarrow B$ au cours de laquelle il peut échanger de la chaleur avec un seul thermostat TH de température T_0 . En appliquant le principe d'évolution au système Σ comprenant le gaz \mathcal{G} et le thermostat TH , démontrer que la variation consécutive d'entropie ΔS de \mathcal{G} doit vérifier l'inégalité

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

où Q est la chaleur reçue par le gaz dans la transformation. On rappelle qu'un échange de travail ne donne pas lieu directement à une variation d'entropie.

3°) Durant cette même transformation, alors qu'il est toujours en contact diatherme avec le thermostat TH , une pression extérieure constante P_0 s'exerce sur le gaz, et l'on a $P_A = P_B = P_0$. Montrer que l'enthalpie libre

$$G = U - T_0 S + P_0 V$$

constitue le potentiel thermodynamique adapté à ladite transformation.

4°) a) Démontrer que la variation d'enthalpie libre ΔG dans la transformation $A \rightarrow B$ a pour expression

$$\Delta G = c_p \left[T_B - T_A - T_0 \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \right]$$

b) On rappelle l'inégalité $x - 1 - \ln x \geq 0$, valable pour tout $x > 0$, l'égalité n'étant réalisée que pour $x = 1$. Appliquer cette inégalité à ΔG pour montrer que l'on doit avoir $T_0 > T_A$ ou $T_0 < T_A$ selon que, respectivement, $T_B > T_A$ ou $T_B < T_A$.

- Partie B -

5°) On fait subir à cette mole de gaz parfait un cycle de transformations comprenant

- une compression adiabatique réversible (isentropique) $A(P_1, T_1, V_A) \rightarrow B(P_2, T_B, V_B)$;
- une détente $B(P_2, T_B, V_B) \rightarrow C(P_2, T_2, V_C)$ à pression extérieure constante égale à P_2 , au cours de laquelle le gaz est chauffé alors qu'il est en contact diatherme avec un thermostat TH_2 de température T_2 ;
- une détente adiabatique réversible (isentropique) $C(P_2, T_2, V_C) \rightarrow D(P_1, T_D, V_D)$;
- une compression $D(P_1, T_D, V_D) \rightarrow A(P_1, T_1, V_A)$ à pression extérieure constante égale à P_1 telle que $P_1 < P_2$, au cours de laquelle le gaz est refroidi alors qu'il est en contact diatherme avec un thermostat TH_1 de température $T_1 < T_2$.

On donne P_1, P_2, T_1, T_2 . On posera $\gamma = c_p/c_v$ et $x = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$.

- a) Déterminer T_B et T_D en fonction des données.
- b) Déterminer, en fonction des données et de la constante des gaz parfaits R , les quantités de chaleur reçues par le gaz au cours du cycle et préciser leurs signes.
- c) En déduire le travail total W pouvant être obtenu au moyen de ce cycle.
- d) Montrer que le rendement du cycle est

$$\eta = 1 - \frac{1}{x}$$

6°) Calculer la variation d'entropie du système global comprenant le gaz et les deux thermostats résultant de cette suite de transformations. Commenter le résultat.

7°) Les températures T_1 et T_2 étant fixées, montrer qu'il existe un rapport de compression $\alpha = P_2/P_1$ optimum (ou aussi bien une valeur de x optimum) permettant de maximiser W . Pour cette valeur de α , que devient le rendement η ? Le comparer au rendement de Carnot $r_c = 1 - T_1/T_2$.

- Partie C - Hors Barème -

On souhaite maintenant constituer un climatiseur en utilisant un cycle de transformations analogues à celles de la partie précédente.

8°) Expliquer pourquoi le cycle précédent ne peut être utilisé tel quel en supposant qu'on puisse le décrire en sens inverse.

9°) Le cycle du climatiseur comportera alors les transformations suivantes :

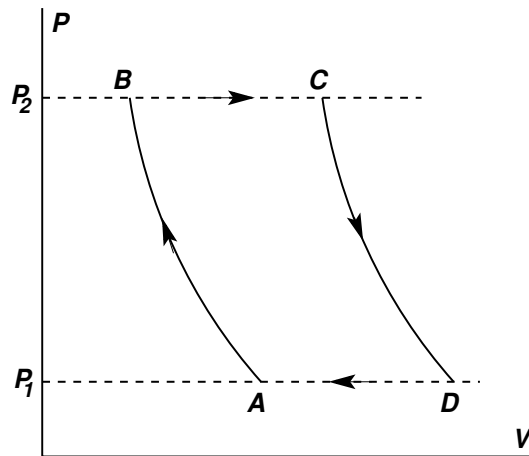
- une compression adiabatique réversible (isentropique) $A(P_1, T_1, V_A) \rightarrow B(P_2, T_B, V_B)$;
- une compression $B(P_2, T_B, V_B) \rightarrow C(P_2, T_2, V_C)$ à pression extérieure constante égale à P_2 , au cours de laquelle le gaz est refroidi alors qu'il est en contact diatherme avec une source chaude TH_2 de température T_2 ;
- une détente adiabatique réversible (isentropique) $C(P_2, T_2, V_C) \rightarrow D(P_1, T_D, V_D)$;

- une détente $D(P_1, T_D, V_D) \rightarrow A(P_1, T_1, V_A)$ à pression extérieure constante égale à P_1 telle que $P_1 < P_2$, au cours de laquelle le gaz est chauffé alors qu'il est en contact diatherme avec une source froide TH_1 de température $T_1 < T_2$.

Montrer que le fonctionnement de ce cycle est compatible avec les conditions trouvées à la question 4°) b).

10°) L'objectif de ce climatiseur est de maintenir constante la température de la source froide TH_1 . Définir et calculer l'efficacité de ce climatiseur.

- Partie B -



5°) a) $T_B = T_1 x$, $T_D = T_2/x$. On a $x > 1$, $T_B < T_2$, $T_D > T_1$, donc $x < T_2/T_1$.

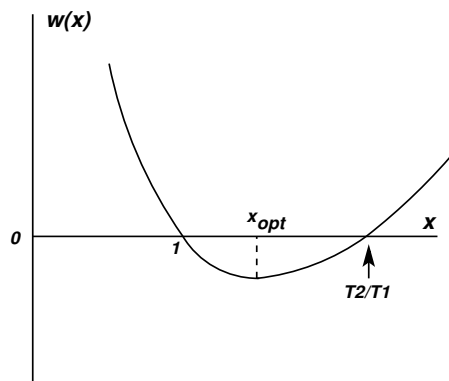
b) $Q_{DA} = \Delta_{DA}H = c_p(T_A - T_D) = c_p \left(T_1 - \frac{T_2}{x} \right) < 0$, avec $c_p = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$; $Q_{BC} = \Delta_{BC}H = c_p(T_C - T_B) = c_p [T_2 - T_1 x] > 0$. A noter que pour toute transformation $i \rightarrow f$ à pression extérieure constante P_0 et telle que $P_i = P_f = P_0$, on a $Q_{if} = \Delta_{if}H$, qu'elle soit ou non réversible.

c) $W = -Q_{DA} - Q_{BC} = c_p \left[\frac{T_2}{x} + T_1 x - T_1 - T_2 \right] = -c_p(x - 1) \left[\frac{T_2}{x} - T_1 \right]$. Comme $x > 1$ et $T_2 > xT_1$, on a bien $W < 0$.

d) $\eta = -\frac{W}{Q_{BC}} = (x - 1) \left[\frac{T_2}{x} - T_1 \right] / [T_2 - T_1 x] = 1 - \frac{1}{x}$

6°) $\Delta S_{\text{tot}} = c_p \frac{(u - 1)^2}{u} > 0$, avec $u = x \frac{T_1}{T_2} < 1$; la variation de l'entropie du système global est strictement positive car il s'agit d'un cycle irréversible.

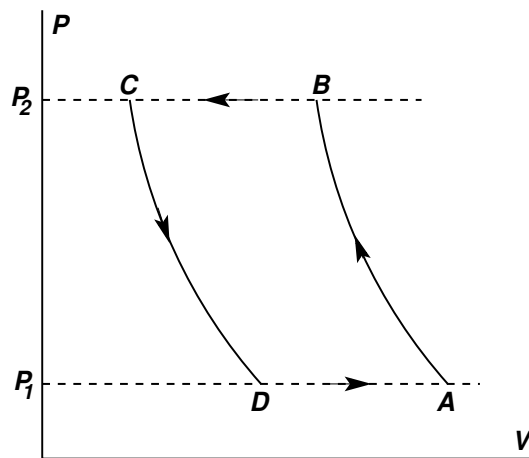
7°) Posons $w(x) = W/c_p = \frac{T_2}{x} + T_1 x - T_1 - T_2$. Les variations de $w(x)$ en fonction de x sont représentées qualitativement dans la figure ci-dessous.



Dans la région $1 < x < T_2/T_1$, on a bien $w(x) < 0$. La courbe passe par un minimum pour $x = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = x_{\text{opt}}$. Pour cette valeur de x , $|W|$ est maximum et le rendement devient $\eta_{\text{opt}} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$. Comme $1 > \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} > \frac{T_1}{T_2}$, on a $\eta_{\text{opt}} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = r_c$, ce qui est normal, le cycle étant irréversible.

8°) Admettons qu'on puisse décrire le cycle en sens inverse. Dans ce sens, toutes les quantités de chaleur sont les opposées des précédentes. Dans la transformation AD notamment, la chaleur prise à la source froide est $Q_{AD} = c_p(T_D - T_A) > 0$. Cependant, d'après les conclusions de la question 4°) b), pour $T_f = T_D > T_i = T_A$, on doit avoir $T_{\text{therm.}} = T_1 > T_A = T_1$, ce qui n'est pas le cas ici. On ne peut donc pas utiliser le cycle inverse tel quel.

9°) et 10°)



Le cycle proposé est représenté qualitativement dans la figure ci-dessus. Dans la transformation DA , on a maintenant $T_i = T_D < T_f = T_A = T_1$, et dans la transformation BC , on a $T_i = T_B > T_f = T_C = T_2$, deux inégalités conformes avec les conditions de la question 4°) b). On a maintenant $T_B = T_1 x > T_A = T_1$, soit $x > 1$, et $T_D = T_2/x < T_A = T_1$, soit $x > T_2/T_1$. Le travail total reçu par le gaz est $W' = -c_p [T_A - T_D + T_C - T_B] = c_p \left[\frac{T_2}{x} + T_1 x - T_1 - T_2 \right] = c_p w(x)$. Comme maintenant $x > T_2/T_1$, on se trouve dans un domaine où $w(x) > 0$, ce qui donne $W' > 0$, comme il se doit. On a aussi $Q_{DA} = c_p(T_A - T_D) > 0$ et $Q_{BC} = c_p(T_C - T_B) < 0$. L'efficacité de ce climatiseur est $\mathcal{E} = Q_{DA}/W' = \frac{1}{x-1}$.

Juillet 2011

- Problème I - (1/2h)

Un récipient à parois indéformables et diathermes est en contact avec un thermostat de température T_0 . A l'intérieur du récipient sont ménagés deux compartiments séparés par une cloison mobile. Le premier compartiment (1) contient une mole d'un gaz parfait et l'autre compartiment (2) contient 2 moles de ce même gaz parfait. Le volume total des deux compartiments est V . Dans un état d'équilibre initial, la cloison est bloquée en une position pour laquelle le volume du premier compartiment (1) est $V_1 = 2V/3$, tandis que le volume du second compartiment est $V_2 = V/3$.

1°) La cloison est alors débloquée. Décrire l'évolution ultérieure de l'ensemble et caractériser l'état final des deux gaz (pressions, volumes, températures).

2°) Quelle a été la quantité de chaleur reçue par le thermostat ? Calculer la variation d'entropie du système des deux gaz et commenter le résultat.

3°) Montrer que le travail minimum que le monde extérieur devrait fournir pour remettre la cloison dans sa position initiale est donné par $W_m = RT_0 \ln 2$, R étant la constante des gaz parfaits.

- Problème II - (1h30)

- Partie A -

Un pendule de torsion est constitué d'un fil métallique \mathcal{F} auquel on a suspendu une tige horizontale en son milieu O (voir figure 2). Ce fil est caractérisé par sa capacité calorifique C , supposée constante, et par sa "constante" de torsion $K(T)$ qui ne dépend que de la température T . Lors d'une rotation élémentaire de la tige d'un angle $d\theta$, le travail dW reçu (algébriquement) par \mathcal{F} est

$$dW = M(T, \theta)d\theta$$

où $M(T, \theta)$ est le moment du couple de forces imposé à \mathcal{F} dont l'expression est

$$M(T, \theta) = K(T) \theta$$

Cette dernière équation correspond à l'équation d'état du fil. Lors d'une transformation infinitésimale réversible où la température et l'angle de rotation du fil varient respectivement de dT et de $d\theta$, la quantité de chaleur reçue par le fil s'écrit

$$dQ = C dT + b(T, \theta) d\theta$$

où $b(T, \theta)$ est un coefficient calorimétrique.

1°) Exprimer les différentielles respectives dU et dS de l'énergie interne U et de l'entropie S du fil.

2°) En exprimant que ces deux différentielles sont bien des différentielles de fonctions, montrer que

$$b(T, \theta) = -T \theta \frac{dK}{dT}$$

3°) Dans tout ce qui suit, on prendra

$$K(T) = K_0 - \alpha T$$

K_0 et α sont deux constantes positives et on admettra que cette expression de $K(T)$ reste toujours positive pour les températures considérées. Calculer alors $b(T, \theta)$.

4°) Déterminer les fonctions d'état énergie interne $U(T, \theta)$ et entropie $S(T, \theta)$ du fil.

5°) a) Quelle est la relation entre M et θ dans une transformation isotherme du fil ?

b) Quelle est la relation entre M et θ dans une transformation isentropique du fil ?

- Partie B -

On imagine que, par des manipulations qu'il n'est pas nécessaire d'explicitier, le fil subit le cycle de transformations suivantes que l'on supposera toutes réversibles.

i) Le fil est initialement dans un état d'équilibre A à la température T_0 et à angle de rotation nul ($\theta_0 = 0$). Dans une première transformation $A \rightarrow B$, on lui imprime une rotation jusqu'à valeur θ_1 de l'angle, tout en le maintenant en contact avec le milieu ambiant à la température T_0 (transformation isotherme).

ii) La seconde transformation $B \rightarrow C$ est une rotation adiabatique jusque l'angle $\theta_2 > \theta_1$. La température du fil est alors $T_1 < T_0$.

iii) La troisième transformation $C \rightarrow D$ est une rotation isotherme à la température T_1 faisant passer l'angle de rotation de θ_2 à θ_3 avec $\theta_3 < \theta_2$.

iv) Enfin, la quatrième transformation est adiabatique et ramène le fil dans son état initial A .

6°) On veut représenter qualitativement cette suite de transformations dans un plan (M, θ) , avec M en ordonnée et θ en abscisse.

a) Montrer que dans ce plan les isothermes sont des droites passant par l'origine ($M = 0$, $\theta = 0$).

b) Montrer que la courbe isentropique passant par un point de ce plan a une pente positive et plus grande que celle de la courbe isotherme passant par ce même point, sauf à l'origine où les deux pentes sont égales pour une température donnée.

c) En déduire l'allure qualitative du cycle de transformations proposé et donner son sens de parcours.

7°) Pour chacune des transformations, déterminer le travail et la chaleur reçus par le fil en précisant leurs signes respectifs.

8°) Démontrer la relation

$$\theta_2^2 = \theta_3^2 + \theta_1^2$$

9°) Quel est le travail total W reçu par le fil lors du cycle ? Quel est son signe ? Compte-tenu du résultat de la question 6° c), montrer que l'on pouvait prévoir celui-ci.

10°) Démontrer que

$$\frac{|W|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_1}{T_0}$$

Expliquer pourquoi ce résultat était prévisible.

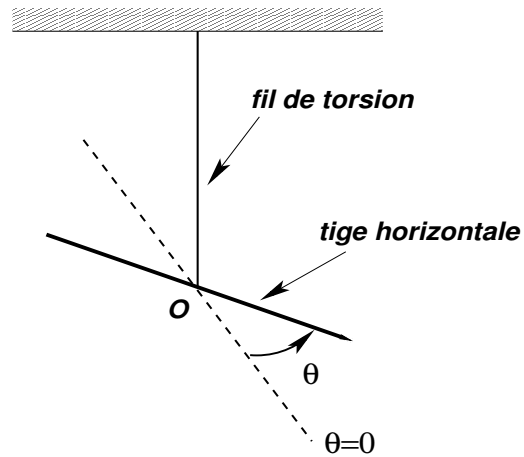


FIGURE 2 – Pendule de torsion

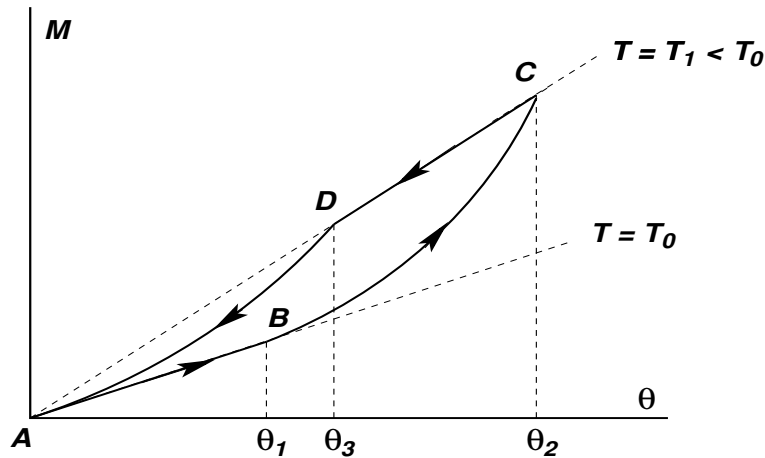
$$S = C \ln \frac{T}{T_0} + \frac{\alpha}{2} \theta^2 + S_0$$

U_0 et S_0 étant deux constantes.

5°) a) Si T est constant, $K(T)$ est constant et M est simplement proportionnel à θ .

b) Si $S - S_0$ reste constant = C' , on a $T = T_0 \exp\left[\frac{C'}{C}\right] \exp\left[-\frac{\alpha}{2C} \theta^2\right]$, d'où

$$M = \theta \left\{ K_0 - \alpha T_0 \exp\left[\frac{C'}{C}\right] \exp\left[-\frac{\alpha}{2C} \theta^2\right] \right\}$$



6°) a) Pour une isotherme, $M = K(T) \theta = \text{constante} \times \theta$, et cette relation de proportionnalité est représentée dans le plan (M, θ) par une droite passant par l'origine.

b) $\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_T = K(T) > 0$; $\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_S = K(T) + \theta \left(\frac{\partial K}{\partial \theta}\right)_S$; $\left(\frac{\partial K}{\partial \theta}\right)_S = -\alpha \left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_S = \alpha \frac{b}{C} = \frac{\alpha \theta T}{C}$. On en déduit

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_S > K(T) = \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_T$$

et $\left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_S = \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_T$ pour $\theta = 0$, T étant donnée (les conditions $\theta = 0$ et $M = 0$ n'impliquent pas que T soit fixée).

7°) i) $Q_{AB} = T_0 \Delta_{AB} S = \alpha T_0 \frac{\theta_1^2}{2} > 0$; $W_{AB} = \Delta_{AB} U - Q_{AB} = [K_0 - \alpha T_0] \frac{\theta_1^2}{2} = K(T_0) \frac{\theta_1^2}{2} > 0$.

ii) $Q_{BC} = 0$, $W_{BC} = \Delta_{BC} U = C(T_1 - T_0) + K_0 \frac{\theta_2^2 - \theta_1^2}{2}$ avec $T_1 = T_0 \exp\left[-\alpha \frac{\theta_2^2 - \theta_1^2}{2C}\right]$.

Note : $W_{BC} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} M d\theta > 0$ car $M > 0$ et $\theta_2 > \theta_1$.

iii) Transformation isotherme, donc $Q_{CD} = T_1 \Delta_{CD}S = \frac{\alpha T_1}{2} [\theta_3^2 - \theta_2^2] < 0$; $W_{CD} = \Delta_{CD}U - Q_{CD} = K(T_1) \frac{\theta_3^2 - \theta_2^2}{2} < 0$.

iv) $Q_{DA} = 0$, $W_{DA} = \Delta_{DA}U = C(T_0 - T_1) - K_0 \frac{\theta_3^2}{2}$ et $W_{DA} = \int_{\theta_3}^0 M d\theta < 0$.

8°) $\Delta_{BC}S = 0$ donne $C \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{\alpha}{2} [\theta_2^2 - \theta_1^2]$ et $\Delta_{DA}S = 0$ donne $C \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{\alpha}{2} \theta_3^2$. On en déduit :

$$\theta_3^2 = \theta_2^2 - \theta_1^2$$

9°) On trouve $W_{\text{tot}} = -\frac{\alpha}{2} \theta_1^2 (T_0 - T_1) < 0$. C'est une quantité négative, ce qui était prévisible, au regard du sens de parcours du cycle dans le plan (M, θ) .

10°) $|W_{\text{tot}}| = \frac{\alpha}{2} \theta_1^2 (T_0 - T_1)$, $Q_{AB} = \frac{\alpha T_0}{2} \theta_1^2$. D'où

$$\frac{|W|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_1}{T_0}$$

Ce rapport représente le rendement du cycle considéré. Or, ce dernier est en fait un cycle de Carnot (réversible). Il n'est donc pas étonnant de trouver que ledit rendement soit égal au rendement de Carnot $1 - \frac{T_1}{T_0}$.

Dans ce problème, on veut comparer les rendements de deux cycles de transformations que décrirait 1 mole d'un gaz parfait. Ces deux cycles fonctionnent avec les mêmes sources de chaleur : un thermostat $TH1$ (source chaude) de température T_1 et un thermostat $TH2$ (source froide) de température $T_2 < T_1$.

Le premier cycle C_1 est réversible et comprend :

- Une détente réversible isotherme $A(T_1, V_A) \rightarrow B(T_1, V_B)$ au cours de laquelle le gaz est en contact avec le thermostat TH_1 ;
- une détente adiabatique réversible $B(T_1, V_B) \rightarrow C'(T_2, V_C)$;
- une compression réversible isotherme $C(T_2, V_C) \rightarrow D(T_2, V_D)$ au cours de laquelle le gaz est en contact avec le thermostat TH_2 ;
- la compression adiabatique réversible $D(T_2, V_D) \rightarrow A(T_1, V_A)$.

Le second cycle C_2 comprend :

- La détente réversible isotherme $A(T_1, V_A) \rightarrow B(T_1, V_B)$;
- une transformation à *volume constant* $B(T_1, V_B) \rightarrow E(T_2, V_B)$ au cours de laquelle le gaz est en contact avec le thermostat TH_2 ;
- une compression réversible isotherme $E(T_2, V_B) \rightarrow F(T_2, V_A)$;
- La transformation à *volume constant* $F(T_2, V_A) \rightarrow A(T_1, V_A)$ au cours de laquelle le gaz est en contact avec le thermostat TH_1 ;

Les capacités calorifiques molaires à volume constant C_v et à pression constante C_p sont supposées constantes et l'on pose $\gamma = C_p/C_v$.

1°) Représenter les deux cycles dans le diagramme de Clapeyron (pression P en ordonnée, volume V en abscisse). Dire pourquoi ce sont des cycles moteurs.

2°) Démontrer que lors d'une transformation adiabatique réversible, la pression P du gaz et son volume V sont liés par la relation

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

3°) Déterminer les coordonnées (pression, volume, température) des états A, B, C, D, E, F uniquement en fonction de $T_1, T_2, V_A, V_B, \gamma$ et R , constante des gaz parfaits. Montrer notamment que l'on a $V_A V_C = V_B V_D$.

4°) a) Pour chacune des transformations du cycle C_1 , calculer le travail et la quantité de chaleur reçus par le gaz, ainsi que la variation d'énergie interne correspondante, soit : $W_{AB}, Q_{AB}, \Delta U_{AB}, W_{BC}, Q_{BC}, \Delta U_{BC}$, etc, et en préciser les signes.

b) Calculer le travail total W_1 reçu par le gaz à la fin du cycle.

c) Quelle est la variation totale ΔU_1 de son énergie interne à la fin du cycle ?

5°) Expliquer pourquoi le rendement r_1 du cycle \mathcal{C}_1 est défini comme $r_1 = -W_1/Q_{AB}$ et montrer qu'il a pour expression

$$r_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

6°) Faire les mêmes calculs pour le cycle \mathcal{C}_2 . Montrer que le travail total W_2 reçu par le gaz à la fin de ce cycle est égal à W_1 . On posera dorénavant $W = W_1 = W_2$.

7°) Expliquer pourquoi le rendement r_2 du cycle \mathcal{C}_2 est défini comme $r_2 = -W/Q'_1$ où Q'_1 est la quantité de chaleur reçue par le gaz lors de son contact avec le thermostat TH_1 dans la transformation $F \rightarrow A \rightarrow B$. Calculer r_2 et le comparer à r_1 .

8°) a) Exprimer Q_{AB} et Q_{CD} en fonction de W et r_1 , puis Q'_1 et $Q'_2 = Q_{BE} + Q_{EF}$ en fonction de W et r_2 .

b) Exprimer alors en fonction de W , r_1 , T_1 et T_2 les variations d'entropie respectives ΔS_1 et ΔS_2 des deux thermostats TH_1 et TH_2 à la fin du cycle \mathcal{C}_1 .

c) De même, exprimer en fonction de W , r_2 , T_1 et T_2 les variations d'entropie respectives $\Delta' S_1$ et $\Delta' S_2$ de TH_1 et TH_2 à la fin du cycle \mathcal{C}_2 .

9°) On considère le système Σ composé des deux thermostats TH_1 et TH_2 et du gaz G .

a) D'une manière générale, que peut-on dire de la variation d'entropie de ce système pour une transformation quelconque ?

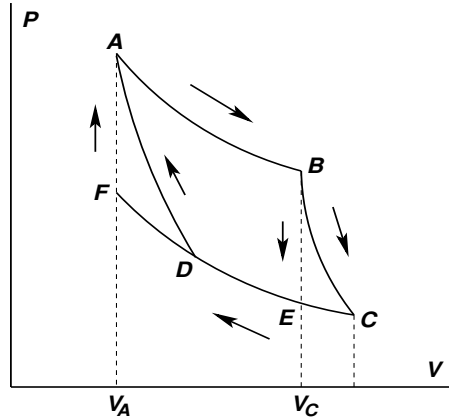
b) Calculer la variation d'entropie ΔS de Σ à la fin du cycle \mathcal{C}_1 , puis montrer que sa variation d'entropie $\Delta' S$ à la fin du cycle \mathcal{C}_2 a pour expression

$$\Delta' S = -\frac{W}{r_2 T_2} (r_1 - r_2)$$

Préciser le signe de cette variation en utilisant le résultat de la question 7°). Le résultat est-il en accord avec 9°) a) ? Quelles sont les causes d'irréversibilité dans le cycle \mathcal{C}_2 ?

Corrigé

1°)



2°) $dQ = C_v dT + \ell dV = C_p dT + h dP$ et pour un gaz parfait $\ell = P$, $h = -V$; $dQ = 0$ donne $C_v dT = -P dV$, $C_p dT = V dP$, d'où, en faisant un rapport,

$$\gamma = -\frac{V dP}{P dV} = -\frac{V dP}{P dV} = -\frac{d \ln P}{d \ln V}, \text{ soit}$$

$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{constante}_1 \quad \text{ou} \quad P V^\gamma = \text{constante}_2$$

A l'aide de l'équation d'état, on déduit aussi que pour une telle transformation, on a

$$T V^{\gamma-1} = \text{constante}_3 \quad \text{ou} \quad T^{\frac{1}{\gamma-1}} V = \text{constante}_4$$

3°)

	P	V	T
A	$P_A = \frac{RT_1}{V_A}$	V_A	T_1
B	$P_B = \frac{RT_1}{V_B}$	V_B	T_1
C	$P_C = \frac{RT_2}{V_C}$	$V_C = V_B \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$	T_2
D	$P_D = \frac{RT_2}{V_D}$	$V_D = V_A \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$	T_2
E	$P_E = \frac{RT_2}{V_B}$	V_B	T_2
F	$P_F = \frac{RT_2}{V_A}$	V_A	T_2

$$P_C = \frac{RT_2}{V_B} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad P_D = \frac{RT_2}{V_A} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$V_A V_C = V_A V_B \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_B V_D, \quad P_A P_C = P_B P_D$$

4°) a) Cycle C_1

- Détente isotherme AB d'une mole de gaz parfait

$$\Delta_{AB}U = 0 = W_{AB} + Q_{AB} \quad \text{et} \quad W_{AB} = -RT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$$

$$Q_{AB} = +RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

- Détente adiabatique réversible BC

$$Q_{BC} = 0, \quad W_{BC} = \Delta_{BC}U = C_v(T_2 - T_1) < 0$$

- Compression isotherme CD

$$\Delta_{CD}U = 0, \quad W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} = -Q_{CD} > 0$$

$$W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- Compression adiabatique réversible DA

$$Q_{DA} = 0, \quad W_{DA} = \Delta_{DA}U = C_v(T_1 - T_2) > 0$$

b) $W_{\text{tot}} = W_1 = -R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$

c) $\Delta_1 U = 0$ (cycle), comme on peut le vérifier facilement.

5°) Du point de vue du monde extérieur au gaz, $-W_1$ est ce qui a été reçu, Q_{AB} est ce qui a été fourni.

$$r = \left[R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} \right] / \left[RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \right] = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

6°) Cycle C_2

- Détente isotherme AB : même réponse.
- Transformation à volume constant BE

$$W_{BE} = 0, \quad Q_{BE} = \Delta_{BE}U = C_v(T_2 - T_1) < 0$$

- Compression isotherme (réversible) EF

$$\Delta_{EF}U = 0, \quad W_{EF} = RT_2 \ln \frac{V_E}{V_F} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = -Q_{EF} > 0$$

- Transformation à volume constant FA

$$W_{FA} = 0, \quad Q_{FA} = \Delta_{FA}U = C_v(T_1 - T_2) > 0$$

$$W_2 = W_{AB} + W_{EF} = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A} = W_1 = W.$$

7°) Le gaz a reçu la chaleur $Q_{FA} + Q_{AB} = Q'_1 > 0$, d'où le rendement du cycle \mathcal{C}_2 :

$$r_2 = -\frac{W}{Q'_1} = \left[R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} \right] / \left[C_v(T_1 - T_2) + RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \right], \quad \text{soit}$$

$$r_2 = r_1 \left[1 + \frac{r_1}{(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A}} \right]^{-1} < r_1$$

$$8^\circ) \text{ a) } Q_{AB} = -W/r_1, \quad Q_{CD} = W \left[\frac{1}{r_1} - 1 \right], \quad Q'_1 = -W/r_2, \quad Q'_2 = W \left[\frac{1}{r_2} - 1 \right].$$

$$\text{b) } \Delta S_1 = -\frac{Q_{AB}}{T_1} = \frac{W}{r_1 T_1}, \quad \Delta S_2 = -\frac{Q_{CD}}{T_2} = -\frac{W(1 - r_1)}{r_1 T_2} = -\Delta S_1.$$

$$\text{c) } \Delta' S_1 = -\frac{Q'_1}{T_1} = \frac{W}{r_2 T_1}, \quad \Delta' S_2 = -\frac{W(1 - r_2)}{r_2 T_2}.$$

9°) a) $\Delta S \geq 0$ (système isolé thermiquement).

b) $\Delta S = 0$ (réversibilité du cycle \mathcal{C}_1).

$$\Delta' S = \frac{W}{r_2 T_2} \left[-1 + r_2 + \frac{T_2}{T_1} \right] = -\frac{W}{r_2 T_2} [r_1 - r_2] > 0 \quad (-W > 0, \quad r_1 > r_2)$$

Les transformations BE et FA sont irréversibles car la température du gaz ne reste pas constante lors de ses contacts avec les thermostats TH_2 et TH_1 , respectivement.

Juin 2012

- Partie I -

On considère une certaine quantité d'un gaz réel monoatomique G comportant N constituants à l'intérieur d'une enceinte de volume V . Dans le domaine expérimental exploré, il apparaît que l'entropie $S(U, V, N)$ du gaz, considérée comme fonction de V , N et de l'énergie interne U du gaz, est bien représentée par l'expression

$$S(U, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[\left(\frac{U}{N} \right)^a \frac{V}{N} \right] - \frac{Nb}{N_A V} \right\}$$

où a et b sont deux constantes positives, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro. On rappelle que, lorsque le nombre N est fixé, l'identité thermodynamique s'écrit

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

où T , P sont, respectivement, la température et la pression du gaz.

1°) a) A partir de cette identité, montrer que $U = NkaT$.

b) Que peut-on en conclure quant à la capacité calorifique à volume constant C_v du gaz ?

2°) a) Trouver l'équation d'état du gaz sous la forme $P = P(T, V)$, à partir de l'identité thermodynamique.

b) En déduire l'équation d'état d'une mole de ce gaz G occupant le volume v (attention à la notation) à la température T . On exprimera k en fonction de la constante R des gaz parfaits et de N_A .

c) En déduire l'expression *explicite* du volume molaire v en fonction de T et P , R et b .

d) En déduire la condition à laquelle P et T doivent satisfaire pour que l'équation d'état puisse s'identifier à celle d'un gaz parfait. Donner la condition équivalente sur le volume molaire v .

- Partie II -

Dans cette partie, on suppose que les conditions de température et de pression sont telles que le gaz G puisse être considéré comme un gaz parfait et l'on considère une quantité de ce gaz égale à n moles.

3°) a) Dans cette approximation, donner les expressions correspondantes de l'énergie interne, $U(T)$, de l'enthalpie $H(T)$ et de l'entropie, $S(T, P)$, du gaz, en exprimant l'entropie en fonction de T et de P .

b) En déduire la capacité calorifique à pression constante C_p du gaz. Montrer que C_p et C_v satisfont la relation de Mayer et que $a = \frac{1}{\gamma - 1}$ où $\gamma = C_p/C_v$. Exprimer ensuite C_p et C_v en fonction de n , R et $q = \frac{1}{\gamma}$.

4°) On fait subir à ces n moles de gaz un cycle constitué des transformations réversibles suivantes

- Une compression : $A(T_1, P_1) \rightarrow B(T_B, P_2)$ ($P_2 > P_1$), dite "polytropique", d'équation

$$V P^c = \text{constante} \quad (5)$$

où c est un nombre réel a priori différent de q et tel que $0 < c < 1$.

- Une compression à pression constante P_2 : $B(T_B, P_2) \rightarrow C(T_2, P_2)$.
- Une détente polytropique : $C(T_2, P_2) \rightarrow D(T_D, P_1)$, d'équation (5) également.
- La détente à pression constante P_1 : $D(T_D, P_1) \rightarrow A(T_1, P_1)$.

Les travaux et chaleurs reçus et les variations d'énergie interne et d'entropie correspondant aux diverses transformations seront notées W_{AB} , Q_{AB} , ΔU_{AB} , $\Delta S_{AB}, \dots$ etc.

a) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron (plan (P, V)). Préciser s'il est ou non moteur.

b) Déterminer T_B et T_D en fonction de T_1 , T_2 , c et du rapport $r = \frac{P_2}{P_1}$. Montrer qu'il existe une relation simple entre T_B , T_D , T_1 et T_2 .

5°) a) Calculer W_{AB} (en prenant P comme variable d'intégration) en fonction de T_1 , r , n , R et c , puis montrer que

$$W_{AB} = \frac{nRc}{1-c} (T_B - T_1) \quad (6)$$

b) En déduire Q_{AB} en fonction de T_B , T_1 , $q = \frac{1}{\gamma}$, c , n et R .

6°) Déterminer W_{BC} et Q_{BC} en fonction de T_2 , T_B , n , R et q .

7°) Calculer W_{CD} en fonction de T_D , T_1 , c , n et R , et en déduire Q_{CD} (s'inspirer des résultats du 6°).

8°) Déterminer W_{DA} et Q_{DA} en fonction de T_1 , T_D , n , R et q .

9°) Montrer que le travail total W reçu par le gaz au cours du cycle s'exprime sous la forme

$$W = \frac{nR}{1-c} \left(r^{1-c} - 1 \right) \left(T_1 - \frac{T_2}{r^{1-c}} \right) \quad (7)$$

10°) Pour quelle valeur de c les chaleurs Q_{AB} et Q_{CD} sont-elles nulles? Montrer que l'on pouvait prévoir le résultat.

11°) On veut maintenant utiliser le cycle dans les conditions suivantes.

- On considère le cas $Q_{AB} = 0$ et $Q_{CD} = 0$.
 - Le cycle est utilisé pour la réfrigération d'un local $TH1$ dont on veut maintenir la température à la valeur T_1 . On dispose d'une autre source de chaleur $TH2$ de température $T_2 > T_1$. Au cours du cycle, le gaz est mis successivement en contact thermique avec $TH1$ et $TH2$.
- a) Préciser dans quelle transformation le gaz doit être mis en contact thermique avec l'une ou avec l'autre source de chaleur.

b) Montrer que l'efficacité du dispositif peut être défini comme le rapport $\epsilon = Q_{DA}/W$ et que l'on a

$$\epsilon = \frac{1}{r^{1-q} - 1} \quad (8)$$

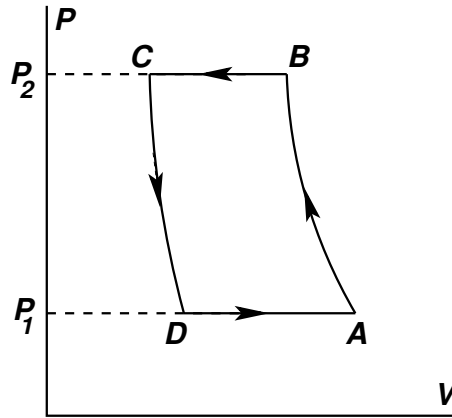
12°) Déterminer quelle a été, au bout du cycle, la variation d'entropie ΔS_{tot} du système total comprenant le gaz et les deux sources de chaleur $TH1$ et $TH2$. Commenter le résultat à la lumière du principe d'évolution.

13°) Application numérique.

On donne : $P_1 = 10^5$ Pa, $P_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa, $T_1 = 255$ K, $T_2 = 288$ K. Le gaz est de l'air pour lequel : $\gamma = 7/5$; capacité calorifique molaire à pression constante $C_p = 29$ J K⁻¹ mole⁻¹; masse molaire $M = 29 \cdot 10^{-3}$ kg; $R \simeq 25/3$, $5^{2/7} \simeq 1,6$.

a) Calculer ϵ .

b) Quel doit être le *débit massique* de l'air, c'est-à-dire, la masse d'air par unité de temps, à l'entrée du compresseur pour que l'on puisse disposer d'une puissance de réfrigération égale à 1 kW?



$$= nRT_1 \frac{c}{c-1} [1 - r^{1-c}] = \frac{nRc}{1-c} [T_B - T_1] > 0$$

b) $\Delta_{AB}U = C_v(T_B - T_1) = \frac{nRq}{1-q}(T_B - T_1) = Q_{AB} + W_{AB}$, d'où

$$Q_{AB} = nR(T_B - T_1) \left[\frac{q}{1-q} - \frac{c}{1-c} \right]$$

6°) $W_{BC} = -P_2(V_C - V_B) = nR(T_B - T_2) > 0$,

$$Q_{BC} = C_p((T_2 - T_B) = \frac{nR}{1-q}(T_2 - T_B) < 0.$$

7°) $W_{CD} = \frac{nRc}{1-c}(T_D - T_2) < 0$, $Q_{CD} = nR(T_D - T_2) \left[\frac{q}{1-q} - \frac{c}{1-c} \right]$.

8°) $W_{DA} = nR(T_D - T_1) < 0$, $Q_{DA} = \frac{nR}{1-q}(T_1 - T_D) > 0$.

9°) $W = W_{\text{tot}} = \frac{nRc}{1-c}(T_B - T_1) + nR(T_B - T_2) + \frac{nRc}{1-c}(T_D - T_2) + nR(T_D - T_1)$

$$= nR(T_B - T_1 + T_D - T_2) \left[\frac{c}{1-c} + 1 \right] = \frac{nR}{1-c} [T_1 r^{1-c} - T_1 + T_2 r^{c-1} - T_2]$$

$$= \frac{nR}{1-c} [r^{1-c} - 1] [T_1 - T_2 r^{c-1}]$$

10°) $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$ pour $c = q = 1/\gamma$. On pouvait prévoir ce résultat car les transformations polytropiques dont les équations deviennent $VP^{1/\gamma} = \text{constante}_1$ soit $PV^\gamma = \text{constante}_2$ sont alors des isentropiques.

11°) a) Le gaz doit être mis en contact avec TH_1 dans la transformation DA et mis en contact avec TH_2 dans la transformation BC . Ces deux transformations s'effectuant à pression extérieure constante, on a pour chacune d'elles $Q = \Delta H = C_p \Delta T$, qu'elles soient réversibles ou non. Ainsi $Q_{DA} = \frac{nR}{1-q}((T_1 - T_D) > 0$ et le gaz reçoit une chaleur positive de la source froide, tandis que $Q_{BC} = \frac{nR}{1-q}(T_2 - T_B) < 0$ et le gaz redonne une chaleur positive à la source chaude : le système fonctionne bien en réfrigérateur (ou en climatiseur).

b) La grandeur intéressante est la chaleur Q_{DA} à extraire de la source froide pour maintenir sa température constante. La grandeur à délivrer pour réaliser cette extraction (prix à payer) est le travail $W = W_{\text{tot}}$. L'efficacité du dispositif sera donc définie par $\epsilon = Q_{DA}/W$. On a

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_D}{[r^{1-q} - 1][T_1 - T_2 r^{q-1}]} = \frac{1}{[r^{1-q} - 1]}$$

$$\begin{aligned} 12^\circ) \Delta S_{\text{gaz}} = 0 \text{ (cycle), donc } \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{TH_1} + \Delta S_{TH_2} - \frac{Q_{DA}}{T_1} - \frac{Q_{BC}}{T_2} \\ &= \frac{nR}{1-q} \left[\frac{T_B - T_2}{T_2} + \frac{T_D - T_1}{T_1} \right] = \frac{nR}{1-q} \left[\frac{T_1}{T_D} + \frac{T_D}{T_1} - 2 \right] = \frac{nR}{1-q} \frac{(T_1 - T_D)^2}{T_1 T_D} > 0 \end{aligned}$$

A la fin du cycle, la variation d'entropie du système, *isolé thermiquement*, comprenant les deux sources de chaleur et le gaz a été strictement positive. Si le cycle était réversible, on devrait avoir $\Delta S_{\text{tot}} = 0$, en vertu du principe d'évolution. Le cycle est donc irréversible, et cela est la conséquence du fait que les deux transformations DA et BC sont irréversibles. En effet, alors que le gaz est en contact avec une source de chaleur de température constante dans l'une et l'autre de ces deux transformations, ces dernières ne pourraient être réversibles que si la température du gaz était constamment égale à celle de la source de chaleur concernée, auquel cas la transformation effectuée par le gaz serait *isotherme*. Or, ces deux transformations sont réalisées à *pression extérieure constante*, et la température du gaz évolue alors irrémédiablement, ce qui rend impossible la réversibilité desdites transformations.

13°) a) $\epsilon = 1,7$.

b) $m = 15g/s$.