

PROBLÈMES DE  
THERMODYNAMIQUE (L2)

**Christian Carimalo**



Novembre 2004

**I.** Un bloc de cuivre de 100 grammes porté à une température de  $0^\circ\text{C}$  est plongé dans 50 grammes d'eau à  $80^\circ\text{C}$ . 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  $C$  du cuivre (capacité calorifique par unité de masse) est de  $400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , celle de l'eau  $C$  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  $C_e = 4000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . 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  $\chi_T = RT/VP^2$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits (constante de Mayer). Donner en fonction de  $\alpha$  et de  $\chi_T$  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  $T = bP/R$ .

**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 ?

On rappelle les définitions des coefficients  $\alpha$  et  $\chi_T$  :  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ,  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

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*, à ne pas confondre avec le nombre de mole du fluide. 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 seulement vérifie l'équation d'état.

**- 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  $\ell$  à partir de l'équation d'état et le calculer effectivement pour le gaz considéré ici.

2°) En déduire que l'énergie interne  $U$  du fluide est de la forme

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

3°) Montrer que l'entropie  $S$  du fluide est de la forme

$$S(T, n) = S_0(T) - Nk [ \ln n + nb ]$$

**- 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  $T_0 = 300$  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.

Septembre 2005

- Premier Problème -

Un gaz parfait monoatomique  $G$  effectue un cycle ditherme constitué de 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  $P_A = 105$  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<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>.

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  $\eta_c$  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  $\gamma$ , 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 ?

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  $\Delta S$  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  $\Delta S$ . En précisant les éventuelles parties du cycle qui sont réversibles ou irréversibles, vérifier que le signe de  $\Delta S$  est conforme au second principe de la thermodynamique.

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

### - 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  $T_D, T_F, x, \gamma$  et  $R$  la variation d'énergie interne  $\Delta U$  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  $\Delta U$  et  $W$  ?

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

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  $x, R, \gamma, T_0$  et  $T_F$  la quantité de chaleur  $Q_{FA}$  reçue par le gaz durant cette transformation.

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

b) Quelle est la variation d'entropie  $\Delta S_E$  de la source de chaleur extérieure fixant la température  $T_0$  ? Exprimer ce résultat en fonction de  $x, R, \gamma, T_0, T_F$ .

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 ?

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 enfermé 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  $\phi$ , 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  $\phi$  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  $\phi$  est  $\delta W_e = \phi dq$ .

L'ensemble (condensateur + liquide) constitue ainsi un système thermodynamique fermé  $\Sigma$ , dont un état d'équilibre thermodynamique peut être défini par les trois variables température  $T$ , pression  $P$  et tension électrique  $\phi$ .

1°) Lors d'une transformation réversible infinitésimale, la variation infinitésimale consécutive de l'énergie interne  $U$  de  $\Sigma$  est égale à

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

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

2°) 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  $\Sigma$  au moyen des variables  $T, P$  et  $\phi$ .

3°) 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  $\Sigma$  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  $\Sigma$  à tension nulle.

4°) 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  $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T > 0$ . Dédurre de la relation précédente l'existence du phénomène d'*électrostriction* : à température et pression fixées, une augmentation en valeur absolue de la tension  $\phi$  conduit à une diminution du volume du liquide. On s'attachera à bien montrer que que cette diminution est indépendante du signe de la tension.

5°) On considère maintenant l'opération de charge du condensateur de  $\Sigma$ . Au moyen du générateur dont on peut faire varier la tension, on fait passer réversiblement la tension  $\phi$  appliquée aux bornes du condensateur de la valeur 0 à la valeur  $\phi_0$ . La température et la pression extérieures restent fixées aux valeurs  $T_0$  et  $P_0$  respectivement. On demande de déterminer :

- La variation consécutive  $\Delta V$  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  $\Sigma$  ;
- la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de  $\Sigma$ .

6°) On suppose que la permittivité relative  $\varepsilon_r$  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.

a) 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  $\varepsilon_r$  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).

b) 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,  $P_0 = 105$  Pa,  $\varepsilon_r = 2,8$ ,  $\alpha = 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>,  $\chi_T = 1,6 \cdot 10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup>. Commenter les résultats.

d) Le volume initial du liquide est  $V_0 = 510^{-4}$  m<sup>3</sup>. On donne :  $C_0 = 510^{-9}$  F,  $\phi_0 = 104$  V. Calculer numériquement la variation relative de volume. Commenter.

7°) 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.

- a) Décrire l'évolution du système  $\Sigma'$  constitué de  $\Sigma$  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  $\Sigma'$ .
- c) En déduire la quantité de chaleur  $Q'$  fournie (algébriquement) par le thermostat.
- d) Déterminer la variation  $\Delta'S$  de l'entropie de  $\Sigma'$ . 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  $\Delta'G$ .

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  $\gamma$ .

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

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

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  $\Sigma$  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  $\Sigma$ . Préciser la cause d'irréversibilité du cycle  $C_2$ .

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,  $V_\ell$  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  $\ell_0$ . On admettra que cette longueur "au repos"  $\ell_0$  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  $\ell$  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  $C_\ell$  est la capacité calorifique de la tige à longueur constante et  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  ?

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  $\sigma$ , 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 extrêmité 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  $\Sigma$  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  $U_\Sigma$  et entropie  $S_\Sigma$  du système  $\Sigma$ .

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

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

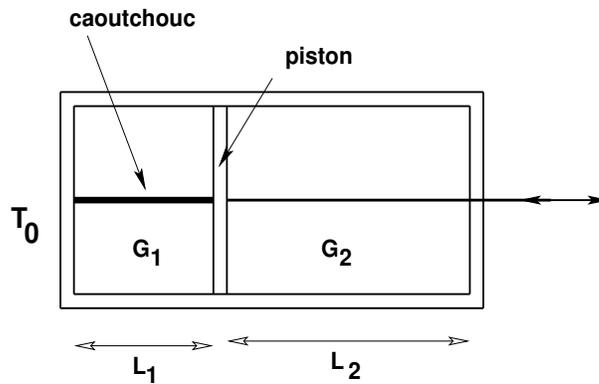


FIGURE 1 – Le système  $\Sigma$  en contact avec un thermostat

est le potentiel thermodynamique adapté aux transformations de  $\Sigma$ .

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  $\Sigma$ .

b) Quelles ont été les variations d'énergie interne  $\Delta U_\Sigma$ , d'entropie  $\Delta S_\Sigma$  et d'énergie libre  $\Delta F$  dans cette transformation ? Quels sont leurs signes ?

c) Quelle a été la chaleur  $Q$  reçue par  $\Sigma$  ?

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

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  $\Sigma$  à la fin de cette transformation ?

b) Quel travail  $W'$  et quelle chaleur  $Q'$  le système  $\Sigma$  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  $\Sigma$  n'est exercée sur le piston et que  $\Sigma$  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  $\Sigma$  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  $\Sigma$ . Commenter le résultat.

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  $\frac{a}{RT^2V} \ll 1$ ,  $\alpha$  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  $\mu$  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  $\alpha$ , montrer que  $\mu$  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  $\gamma$  une constante positive supérieure à 1.

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

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  $\gamma$ .

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  $\gamma$  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

$$PV^q = \text{constante} \quad (1)$$

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 (1), 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 (1), 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.

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  $\ell$  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  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  des thermostats  $TH_1$  et  $TH_2$  respectivement.

b) Exprimer, en fonction de  $Q_1$ ,  $T_A$ ,  $\eta$  et  $r_c = 1 - T_A/T_C$  uniquement, la variation d'entropie totale  $\Delta S_{\text{tot}}$  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  $\eta$ . 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  $\eta$  en choisissant convenablement  $x$  (on rappelle que  $1 < \gamma < 2$ ). Quelle est la valeur optimale de  $\eta$ ? Comparer cette valeur à  $r_c$  dans le cas  $y = 4$ ; on donne  $\ln 2 = 0,7$ .

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  $\mu$  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  $\mu$ .

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

$$F = F_v(T, V, n) = nRT \left[ \ln \left( K \frac{n}{VT^a} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

$K$  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

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

$L_0$  et  $\theta$  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  $\Sigma$  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 (2) (avec  $n = n_v$ ) et (3) (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  $\Sigma$  comprenant le gaz  $\mathcal{G}$  et le thermostat  $TH$ , démontrer que la variation consécutive d'entropie  $\Delta S$  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  $\Delta G$  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  $\Delta G$  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  $\alpha$ , que devient le rendement  $\eta$ ? 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.

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  $\alpha$  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  $\theta$  dans une transformation isotherme du fil ?

b) Quelle est la relation entre  $M$  et  $\theta$  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  $\theta_1$  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  $\theta_2$  à  $\theta_3$  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  $(M, \theta)$ , avec  $M$  en ordonnée et  $\theta$  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.

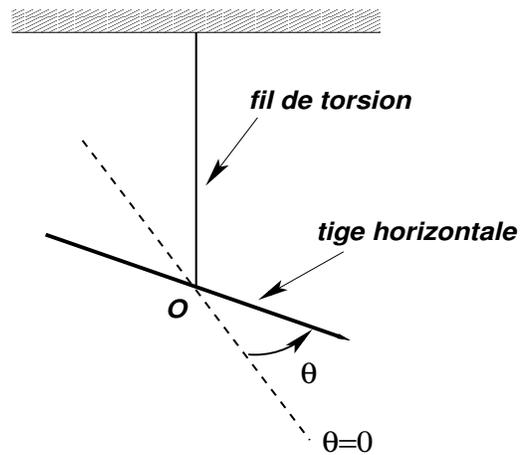


FIGURE 2 – Pendule de torsion

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  $\Delta U_1$  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  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  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  $\Sigma$  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  $\Delta S$  de  $\Sigma$  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  $\mathcal{C}_2$  ?

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

$$V P^c = \text{constante} \quad (4)$$

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 (4) 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  $W_{AB}$ ,  $Q_{AB}$ ,  $\Delta U_{AB}$ ,  $\Delta S_{AB}, \dots$  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

$$W_{AB} = \frac{nRc}{1-c} (T_B - T_1) \quad (5)$$

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

$$W = \frac{nR}{1-c} (r^{1-c} - 1) \left( T_1 - \frac{T_2}{r^{1-c}} \right) \quad (6)$$

10°) Pour quelle valeur de  $c$  les chaleurs  $Q_{AB}$  et  $Q_{BC}$  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  $Q_{BC} = 0$ .
  - 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

$$\epsilon = \frac{1}{r^{1-q} - 1} \quad (7)$$

12°) Déterminer quelle a été, au bout du cycle, la variation d'entropie  $\Delta S_{\text{tot}}$  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<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>; masse molaire  $M = 29 \cdot 10^{-3}$  kg;  $R \simeq 25/3$ ,  $5^{2/7} \simeq 1,6$ .

a) Calculer  $\epsilon$ .

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?