

La difficulté et l'originalité de l'exercice sont notées de 1 à 3. Les exercices d'originalité 1 sont des classiques qu'il faut bien comprendre et savoir refaire sans hésitations. Les exercices d'originalité 3 sont des exercices plus éloignés du cours, dans lesquels il est nécessaire de comprendre un système physique moins classique.

Programme d'interrogation orale
<ul style="list-style-type: none"> Savoir faire la différence entre une variable de transfert ($Q, W, S_{\text{créé}}, S_{\text{éch}}$) et une variable d'état (U, H, S, P, V, T, \dots) Savoir écrire la différentielle d'une fonction d'une ou plusieurs variables, et savoir intégrer cette relation entre deux états. Connaitre les expressions du premier et du deuxième principe sous forme infinitésimale, sans erreur entre « d » et « δ ». Savoir appliquer le premier principe en puissance. Connaitre la définition de C_V et C_P, et connaitre leur valeur dans le cas du gaz parfait. Connaitre les identités thermodynamiques sur U, H et G, dans le cas d'un système de composition fixée, et dans le cas d'un système de composition variable (identités résumées à la fin du chapitre 2). Connaitre la définition des « grandeurs de réaction » et comprendre leur signification.

Quelques rappels utiles dans ce TD :

- R est la constante des gaz parfait, $R \approx 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- γ est le coefficient de Laplace, dont la définition est $\gamma = C_P/C_V$. Pour un gaz parfait monoatomique, sa valeur est $\gamma \approx 1,4$.
- M est la masse molaire d'un composé chimique, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La relation de Mayer pour un gaz parfait, $C_P - C_V = nR$, ou sa version massique $c_P - c_V = R/M$ n'est pas au programme, mais peut parfois être rappelée dans un énoncé.
- En thermodynamique (et en chimie), les températures doivent être en Kelvin (K), et les pressions en Pascal (Pa).

I - ENTRAÎNEMENTS AUX DIFFÉRENTIELLES

Exercice 1 – Différentielle d'une fonction quelconque	Difficile 1 – Original 1
<p>On considère la fonction définie par $f(x, y) = x^2 \exp(-y/y_0)$, avec $y_0 \in \mathbb{R}^{+*}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> Exprimer la différentielle $df(x, y)$. Calculer la variation de f lorsque y varie de y_A à y_B (à x constant). 	

Exercice 2 – Variation d'entropie d'un gaz parfait	Difficile 1 – Original 1
<p>On considère l'expression de l'entropie d'un gaz parfait démontrée en première année, en fonction de la température et du volume : $S(T, V) = S_0 + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$. On rappelle que $\gamma = C_P/C_V$ est le coefficient de Laplace, et vaut $5/3$ pour un gaz parfait, et que la masse molaire de l'air est $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> Exprimer la variation infinitésimale d'entropie dS. À partir de la question précédente, utiliser la relation des gaz parfaits pour exprimer dS en fonction de dP et dV. À partir de la relation précédente, calculer la variation d'entropie d'un mètre cube de gaz parfait passant de 1 à 2 bar (à volume constant, avec une température initiale de 300 K). 	

Exercice 3 – Enthalpie et énergie interne d'une phase condensée			Difficile 1 – Original 1
<div>1. Rappeler la <u>définition</u> de l'enthalpie H d'un système thermodynamique, puis exprimer la variation d'enthalpie dH.</div> <div>2. Simplifier cette expression dans le cas d'une phase condensée idéale (c'est-à-dire indilatable et incompressible). Que peut-on dire de c_V et c_P pour une phase condensée idéale ?</div> <div>3. Comparer l'ordre de grandeur des deux termes contribuant à dH (dans des conditions usuelles d'expérience de TP). Lequel pourrait-on négliger ? En déduire l'expression approchée de dH pour les phases condensées idéales.</div> <div>On inclut ci-dessous quelques valeurs de capacité thermique pour des matériaux usuels :</div>			
Matériau / composé chimique	Eau	Fer, acier, cuivre, zinc	Béton, briques, marbre

Capacité thermique massique	$4\,180\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	$400 - 500\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\sim 800 - 900\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
-----------------------------	--------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------

Exercice 4 – Énergie interne de deux modèles de gaz**Difficile 1 - Original 2**

On considère un système constitué d'un gaz, qu'on modélise soit par un gaz parfait, soit par un gaz de Van der Waals.

- Rappeler l'expression de l'énergie interne U_{GP} d'un gaz parfait.
- L'énergie interne d'un gaz de Van der Waals s'écrit $U_{\text{vdW}} = U_{\text{GP}} - a \frac{n^2}{V}$, où a est une constante qui dépend du gaz étudié. Donner l'expression de dU_{vdW} dans un système quelconque, puis pour un système fermé.
- Exprimer les variations d'énergies internes ΔU_{GP} et ΔU_{vdW} d'un gaz comprimé d'un volume V_1 à V_2 (à température et quantité de matière constantes).

Exercice 5 – Relation de Laplace**Difficile 2 - Original 1**

On considère un système fermé, composé de n moles d'un gaz parfait de capacité thermique C_V . On rappelle que le coefficient de Laplace d'un gaz est $\gamma = C_P/C_V$.

- Utiliser une identité thermodynamique portant sur U afin d'établir l'expression de dS en fonction des variables V et T .
- Déterminer l'expression de l'entropie $S(T, V)$. On prendra pour référence la valeur $S(T_0, V_0) = S_0$ (c'est-à-dire qu'on considère connue l'entropie du système lorsque sa température est T_0 et son volume V_0).
- En utilisant la réponse à la question 1, démontrer qu'un gaz parfait subissant une transformation isentropique suit la loi de Laplace : $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$. On pourra utiliser la relation de Mayer pour les gaz parfaits : $C_P - C_V = nR$.

II – TRANSFORMATIONS INFINITESIMALES ET IDENTITES THERMODYNAMIQUES**Exercice 6 – Coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait et d'un liquide réel****Difficile 2 - Original 3**

L'étude thermodynamique d'un système passe souvent par la détermination d'une ou plusieurs équations d'état (reliant la variation de certaines variables d'état). Par exemple, pour établir l'équation d'un gaz parfait, il faut une enceinte permettant de fixer T et n , faire varier p et mesurer V , puis recommencer en effectuant une permutation de ces paramètres. Si une équation en ressort, c'est l'équation d'état recherchée. Dans le cas contraire, on regroupe les grandeurs dans des tables thermodynamiques (que nous étudierons plus tard dans l'année). Pour permettre ce travail expérimental et comparer des systèmes entre eux, on définit un ensemble de coefficients intensifs, appelés **coefficients thermodynamiques**, que l'on se propose d'étudier ici.

- Rappeler l'équation d'état d'un gaz parfait

On définit les coefficients de compressibilité isotherme, de dilatation isobare, et de compressibilité isobare par les relations :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,n} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n} \quad \beta_V = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,n}$$

- Établir les expressions de ces trois grandeurs pour un gaz parfait. Ces trois coefficients sont-ils indépendants ?

Dans le cas d'un liquide, on peut supposer en bonne approximation que ces paramètres prennent des valeurs constantes. On considère un liquide pour lequel $\alpha_p \simeq 3 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ et $\chi_T \simeq 5 \cdot 10^{-10}\text{ Pa}^{-1}$. On veut établir une équation d'état de ce liquide.

- Montrer que $\ln(V) = \alpha_p T + A(P)$, où A est une fonction encore inconnue.
- Montrer ensuite que $A = \chi_T P + B$, où B est une constante.
- Écrire l'équation d'état du fluide en prenant pour référence le volume $V(T_0, P_0) = V_0$.
- Une mole d'eau liquide est enfermée dans une bouteille métallique indéformable, dans laquelle la température passe de $T_1 = 293\text{ K}$ à $T_2 = 323\text{ K}$ sans changement d'état. Calculer la variation de pression et commenter le résultat.

Exercice 7 – Fonction d'état d'un câble métallique**Difficile 2 - Original 3**

On s'intéresse à un système thermodynamique particulier : un câble métallique. La pression et la température du milieu extérieur sont constantes, égales à P_0 et T_0 . Le câble est de section constante S , de longueur à vide L_0 (mesurée à T_0 et P_0). Lorsqu'il est

soumis à une traction F dirigée selon son axe, il prend une longueur L , et une température T . On peut donc supposer qu'il existe une relation entre T , L et F .

On a établi expérimentalement les coefficients thermoélastiques suivants :

- Coefficient de dilatation linéaire à traction constante : $\lambda = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \Big|_F$
- Le module d'Young (ou coefficient d'élasticité isotherme) : $E = \frac{L}{S} \frac{\partial F}{\partial L} \Big|_T$

1. Exprimer la variation élémentaire dL en fonction de λ , L , S , E , dT , dF .
2. En déduire l'équation d'état d'un câble métallique (en choisissant un état de référence judicieux).
3. En supposant ΔT et ΔF petits devant une grandeur qu'on définira, montrer que $L(T, F) \simeq L_0 \left(1 + \lambda(T - T_0) + \frac{F}{ES} \right)$
4. En se plaçant à T_0 , montrer que $F = k(L(T_0, F) - L_0)$ en exprimant k en fonction de S , E , L_0 . Que représente k ?

Exercice 8 – Coefficient de Laplace γ

Difficile 1 - Ordinal 1

1. Rappeler la définition de la capacité thermique à volume constant et à pression constante
2. À partir de l'expression de l'énergie interne du gaz parfait $U_{gp} = \frac{3}{2} nRT$, déterminer C_V et C_P .
3. En déduire l'expression du coefficient de Laplace γ du gaz parfait, et calculer sa valeur.
4. Le tableau ci-dessous montre des valeurs de γ mesurées expérimentalement. Commenter les accords et les désaccords avec la valeur calculée dans cet exercice.

He (20°C)	Ar (20°C)	Ne (20°C)	Xe (20°C)	Kr (20°C)	Hg (360°C)	Ar (−180°C)
1.660	1.660	1.640	1.660	1.680	1.670	1.760

Exercice 9 – Trois transformations d'un gaz

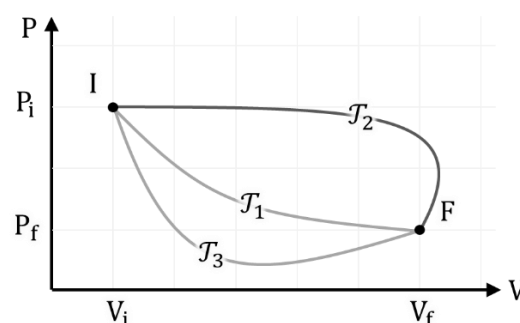
Difficile 1 - Original 2

Dans le diagramme PV ci-contre, on a représenté trois transformations isothermes (T_1, T_2, T_3) d'un gaz dont la variation d'énergie interne s'écrit

$$dU = C_V(T, P) dT$$

Le seul travail appliqué au système est fourni par les forces de pression.

1. Comparer $\Delta_{IF} U_1$, $\Delta_{IF} U_2$ et $\Delta_{IF} U_3$.
2. Classer ensuite W_1 , W_2 et W_3 par ordre croissant, puis Q_1 , Q_2 et Q_3 .
3. Laquelle de ces trois transformations pourrait être celle d'un gaz parfait ?



Exercice 10 – Transformation polytropique

Difficile 3 - Original 3

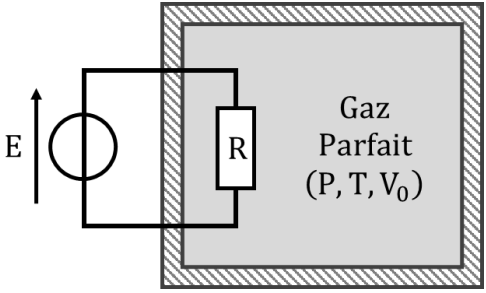
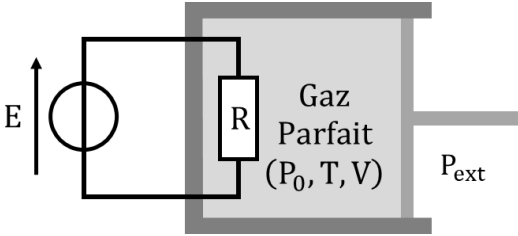
On s'intéresse à l'évolution d'un gaz parfait subissant une évolution « polytropique ». Une **transformation polytropique** est une transformation avec échange thermique partiel vers l'environnement (c'est-à-dire ni adiabatique, ni isotherme, mais « entre les deux »). Une transformation polytropique est donc intermédiaire entre le cas isotherme et le cas adiabatique. On peut modéliser ces transformations par des transformations lors desquelles $T ds = c dT$ (où c est la capacité thermique massique réelle, *a priori* **différente** des capacités thermiques massiques c_V ou c_P).

1. En utilisant une identité thermodynamique faisant intervenir l'enthalpie pour montrer que l'évolution polytropique d'un gaz parfait obéit à l'équation différentielle :


$$(c - c_p) \frac{dT}{T} = - \frac{R}{M} \frac{dP}{P}$$

2. Montrer que cette équation s'intègre sous la forme $p v^k = \text{cte}$, où v est le volume massique, et où k s'exprime en fonction de c , et c_p . En utilisant la relation de Mayer $c_p - c_v = R/M$, exprimer k en fonction de c , c_v , c_p .
3. Quelles valeurs donner à k pour que l'évolution polytropique représente une isobare ? une isentrope ? une isochore ? une isotherme ? En déduire les valeurs de c dans chaque cas.

III - ÉVOLUTION TEMPORELLE DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

Exercice 11 – Chauffe isochore ou isobare d'un gaz parfait	Difficile 2 - Original 1
On considère deux enceintes calorifugées et imperméables contenant n moles d'un gaz parfait, et pouvant être chauffées de l'intérieur par une résistance électrique connectée à un générateur de tension constante.	
La première enceinte est indéformable (de volume V_0) : <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  </div>	La seconde enceinte est fermée par un piston mobile, de sorte à ce que la pression intérieure P_0 reste égale à la pression extérieure P_{ext} : <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  </div>
Dans tous les cas, on suppose que les variations de température sont assez lentes pour pouvoir considérer les grandeurs thermodynamiques uniformes dans l'enceinte. On considère les grandeurs E et R constantes.	
1. Caractériser chaque transformation, et déterminer l'évolution de la température du gaz $T(t)$.	

Exercice 12 – Évolution de la température d'un thé chaud	Difficile 1 - Original 1
On considère un verre rempli d'un thé chaud (dont on prendra les propriétés thermodynamiques égales à celles de l'eau). La température initiale est $T_0 \simeq 60^\circ\text{C}$. La pression ambiante est constante, égale à $P_{\text{ext}} \simeq 10^5 \text{ Pa}$, ainsi que la température extérieure, égale à $T_{\text{ext}} \simeq 20^\circ\text{C}$. On modélise la puissance thermique échangée au travers des parois par la relation $\mathcal{P}_{\text{th}} = \alpha(T - T_{\text{ext}})$ avec $\alpha \in \mathbb{R}^+$. On étudie l'évolution de la température $T(t)$ du thé.	
1. Énoncer les caractéristiques de la transformation, et faire une hypothèse raisonnable sur la nature de la phase condensée. 2. Par un raisonnement physique déterminer si la grandeur \mathcal{P}_{th} est une puissance thermique <u>entrante</u> ou <u>sortante</u> du système. 3. Appliquer le premier principe pour obtenir l'équation différentielle régissant l'évolution de la température. 4. La résoudre et tracer schématiquement $T(t)$.	

Exercice 13 – Temps de chauffe d'une bouilloire	Difficile 2 - Original 2
On considère une bouilloire remplie d'une masse d'eau $m_e = 1,7 \text{ kg}$, à la température ambiante $T_{\text{air}} = 12$. La bouilloire est placée sur son socle, qui lui transmet une puissance thermique constante \mathcal{P}_{th} connue, via la résistance chauffante. Au travers des parois en verre séparant l'eau de l'air extérieur existent des pertes thermiques d'une puissance proportionnelle à la différence de température entre l'air extérieur et l'eau : <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\mathcal{P}_f = hS(T - T_{\text{air}})$ </div> avec $h \sim 40 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et S étant la surface de contact eau/verre/air.	<div style="text-align: center;">  </div> <div style="position: absolute; left: 665px; top: 675px; transform: rotate(-90deg);">35 cm</div> <div style="position: absolute; left: 745px; top: 785px;">20 cm</div> <div style="position: absolute; right: 10px; top: 620px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);"> BOUILLIRE ELECTRIQUE Max 2200 W. Capacité env. 1,7 L. Pieds antidérapants. Indicateur du niveau de remplissage transparent. </div>
1. Déterminer l'équation différentielle qui décrit la variation de température T de l'eau. Donner l'expression du temps caractéristique de chauffage. 2. Exprimer la température de l'eau $T(t)$ en fonction du temps. 3. À quelle condition sur la puissance de la bouilloire l'eau arrive-t-elle à ébullition ? Vérifier grossièrement que la bouilloire montrée ci-dessus permet effectivement de faire bouillir l'eau. 4. Déterminer alors l'expression du temps nécessaire pour atteindre l'ébullition.	