

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 inconnu, et de s'adapter à la nouveauté.

| Programme d'interrogation orale |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> Savoir faire la différence entre une variable de transfert et une variable d'état. Savoir écrire la différentielle d'une fonction d'une ou plusieurs variables. Savoir intégrer une expression différentielle entre deux bornes. Connaitre les expressions du premier et du deuxième principe sous forme infinitésimale, sans erreur « 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. |

I - DIFFÉRENTIELLES ET TRANSFORMATIONS INFINITÉSIMALES

| Exercice 1 – Différentielle d'une fonction quelconque | Difficile 1 – Original 1 |
|---|--------------------------|
| <p>On considère la fonction définie par $f(x, y) = x^2 \exp\left(-\frac{y}{y_0}\right)$, 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 $\gamma = C_P/C_V$ 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 en fonction des deux variables À partir de la question précédente, utiliser la relation des gaz parfaits pour exprimer dS en fonction de P et V. Calculer la variation d'entropie d'un mètre cube de gaz parfait chauffé de la température ambiante à 100 °C | |

| Exercice 3 – Enthalpie et énergie interne d'une phase condensée | | | Difficile 1 - Original 1 |
|--|---|--|---|
| <div>1. Rappeler la définition 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. Sachant que la capacité thermique massique à volume constant de l'eau est $c_V \simeq 4\,180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, comparer l'ordre de grandeur des deux termes contribuant à dH (dans des conditions usuelles d'expérience de TP). Lequel pourrait-on négliger ?</div> <div>Pour information, 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 d'un gaz parfait, et d'un gaz de Van der Waals | Difficile 1 – Original 2 |
|---|--------------------------|
| <p>On considère un système constitué d'un gaz, qu'on modélise soit par un gaz parfait, soit par un gaz de Van der Waals.</p> <ol style="list-style-type: none"> Rappeler l'expression de l'énergie U_{GP} d'un gaz parfait. L'énergie interne d'un gaz de Van der Waals s'écrit $U_{VdW} = U_{GP} - a \frac{n^2}{V}$, 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. | |

3. Dans quelles conditions la différentielle de U_{GP} et U_{vdW} correspondent-elles ?

Exercice 5 – Entropie d'un gaz parfait

Difficile 2 - Original 1

On considère un système fermé, composé de n moles d'un gaz parfait de capacité thermique C_V , subissant une transformation quelconque.

1. Utiliser une identité thermodynamique afin d'établir l'expression de l'entropie en fonction de V , T et de constantes. Lors de l'intégration, on prendra pour référence un état hypothétique vérifiant $S(T_0, V_0) = S_0$.
2. En déduire qu'un gaz parfait subissant une transformation isentropique suit la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$.

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.

1. 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 :

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

2. 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.

3. Montrer que $\ln(V) = \alpha_p T + A(p)$, où A est une fonction encore inconnue.
4. Montrer ensuite que $A = \chi_T P + B$, où B est une constante.
5. Écrire l'équation d'état du fluide en prenant pour référence le volume $V(T_0, P_0) = V_0$.
6. Quelle est la surpression caractéristique d'évolution du volume V ? et l'échauffement caractéristique ?
7. Une mole d'eau liquide est enfermée dans une bouteille métallique indéformable, dans laquelle la température passe de $T_1 = 293 \text{ K}$ à $T_2 = 593 \text{ K}$ sans changement d'état.

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 :

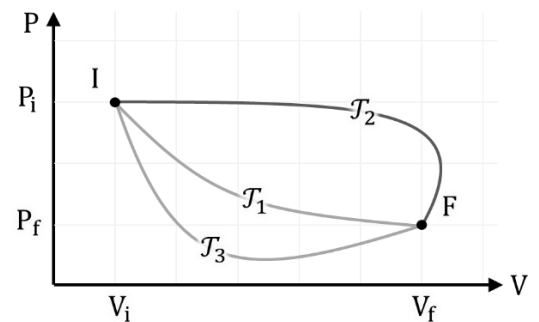
- Coefficient de dilatation linéaire à traction constante : $\lambda = \frac{1}{L} \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F$
- Le module d'Young (ou coefficient d'élasticité isotherme) : $E = \frac{L}{S} \left. \frac{\partial F}{\partial L} \right|_T$

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 ?

II - IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

| Exercice 8 – Coefficient de Laplace γ | | | | | | Difficile 1 - Ordinal 1 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> Rappeler la définition de la capacité thermique à volume constant et à pression constante À partir de l'expression de l'énergie interne du gaz parfait $U_{gp} = \frac{3}{2}nRT$, déterminer C_V et C_P. En déduire l'expression du coefficient de Laplace γ du gaz parfait, et calculer sa valeur. 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 - Ordinal 2 |
|---|-------------------------|
| <p>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 :</p> $dU = C_V(T, P) dT$ <p>Le seul travail appliqué au système est fourni par les forces de pression.</p> <ol style="list-style-type: none"> Comparer $\Delta_{IF}U_1$, $\Delta_{IF}U_2$ et $\Delta_{IF}U_3$. Classer ensuite W_1, W_2 et W_3 par ordre croissant, puis Q_1, Q_2 et Q_3. Laquelle de ces trois transformations pourrait être celle d'un gaz parfait ? | |



| Exercice 10 – Transformation polytropique | Difficile 3 - Ordinal 2 |
|--|-------------------------|
| <p>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, 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, <i>a priori</i> différente de c_V ou c_P).</p> <ol style="list-style-type: none"> Utiliser une identité thermodynamique pour montrer que l'évolution polytropique d'un gaz parfait obéit à l'équation différentielle : $(c - c_p) \frac{dT}{T} = - \frac{R}{M} \frac{dP}{P}$ <ol style="list-style-type: none"> Montrer que cette équation s'intègre sous la forme $pv^k = \text{cte}$, où v est le volume massique, et où k s'exprime en fonction de c, et c_p. En utilisant la relation de Mayer $C_p - C_v = nR$, exprimer k en fonction de c, c_V, c_P. 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. | |

| Exercice 11 – Contact thermique entre deux solides | Difficile 2 - Ordinal 1 |
|--|-------------------------|
| <p>On considère deux solides incompressibles et indilatables, de capacités thermiques C_1 et C_2, mis en contact aux températures initiales T_1 et T_2. Ils sont placés en contact dans une enceinte calorifugée (i.e. aux parois athermanes). On supposera que les capacités thermiques sont constantes sur les plages de température considérées.</p> <ol style="list-style-type: none"> Écrire la variation élémentaire de l'énergie interne d'une phase condensée idéale. Exprimer la température d'équilibre T_f des deux solides. Récrire cette expression dans le cas où $C_1 \gg C_2$. Comment se comporte le solide 1 dans ce cas ? Dans le cas où $C_1 = C_2$, exprimer la variation d'entropie du système constitué des deux solides. À quelle condition cette transformation est-elle réversible ? | |

| Exercice 12 – Évolution de la température d'un thé chaud | Difficile 2 - Original 1 |
|--|--------------------------|
| <p>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 $T_0 \approx 60^\circ\text{C}$, et on cherche son évolution $T(t)$ au cours du temps. La pression ambiante est constante, égale à $P_{\text{ext}} \approx 10^5 \text{ Pa}$, ainsi que la température extérieure, égale à $T_{\text{ext}} \approx 20^\circ\text{C}$. On modélise la puissance thermique échangée entre le verre et l'extérieur par la relation $\mathcal{P} = \alpha(T - T_{\text{ext}})$ avec $\alpha \in \mathbb{R}^+$. On étudie le refroidissement du thé.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Énoncer les caractéristiques de la transformation, et faire une hypothèse raisonnable sur la nature du système étudié. 2. Déterminer le signe du transfert thermique qui intervient dans le premier principe (pour le système {thé}) 3. Appliquer le premier principe pour obtenir l'équation différentielle régissant l'évolution de la température. La résoudre et tracer schématiquement $T(t)$. | |

| Exercice 13 – Canon à neige (oral) | Difficile 2 - Original 2 | | | | | | |
|--|---|--|--|--|---|--|--|
| <p>La neige artificielle est obtenue en pulvérisant de fines gouttes d'eau liquide à $T_0 = 10^\circ\text{C}$ dans l'air ambiant à $T_e = -15^\circ\text{C}$. Leur déplacement dans l'air ambiant les soumet à une perte thermique que l'on modélise à travers la loi de Newton :</p> $d\phi = h(T - T_e) dS$ <p>Où $d\phi$ est la puissance cédée par la goutte d'eau, T sa température, h un coefficient constant et dS la surface d'échange thermique.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. En supposant la goutte indéformable et à l'équilibre mécanique, établir la relation $\mu c_p R \frac{dT}{dt} = -3h(T - T_e)$ 2. Résoudre cette équation et exprimer le temps caractéristique de variation de température τ. En déduire le temps t_1 au bout duquel la goutte d'eau atteint une température $T_1 = -5^\circ\text{C}$. <p>Lorsque la goutte atteint T_1, le phénomène de surfusion cesse : la goutte se solidifie partiellement en revenant à 0°C.</p> <ol style="list-style-type: none"> 3. Calculer la fraction massique x de liquide restant à solidifier en supposant la transformation très rapide et adiabatique. 4. Déterminer le temps au bout duquel la goutte est totalement solidifiée. | | | | | | | |
| <p>Données :</p> <table> <tr> <td>Rayon de la goutte $R = 0,20 \text{ mm}$</td><td>Masse volumique de l'eau liquide $\mu = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$</td></tr> <tr> <td>Coefficient convectif $h = 65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$</td><td>Capacité thermique de l'eau liquide $c_p = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$</td></tr> <tr> <td></td><td>Enthalpie de fusion de la glace $l_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$</td></tr> </table> | | Rayon de la goutte $R = 0,20 \text{ mm}$ | Masse volumique de l'eau liquide $\mu = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | Coefficient convectif $h = 65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ | Capacité thermique de l'eau liquide $c_p = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | Enthalpie de fusion de la glace $l_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
| Rayon de la goutte $R = 0,20 \text{ mm}$ | Masse volumique de l'eau liquide $\mu = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | | | | | | |
| Coefficient convectif $h = 65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ | Capacité thermique de l'eau liquide $c_p = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | | | | |
| | Enthalpie de fusion de la glace $l_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | | | | |

Aides :

Ex 2 Q3 : on devra déterminer la quantité de matière dans un mètre cube d'air (à pression ambiante).

Ex 3 Q3 : On doit considérer une variation de pression et de température « usuelles », et comparer la magnitude des deux termes.

Ex 5 Q2 : dans quelles variables exprimer dS afin de prouver la loi de Laplace ?

Ex 7 Q1 : S'il existe une relation entre L , T et F , alors L peut être vue comme une fonction de T et F .

Ex 7 Q2 : Attention à ne pas intégrer des fonctions inconnues

Ex 11 Q3 : On peut soit utiliser le 1^{er} principe en puissance, soit raisonner sur une transformation infinitésimale durant dt .