S3-MIAS. Physique Statistique — 17 janvier 2005
Université Paris-Sud

TD 6 : Thermodynamique

1 Équation d'état d'un gaz réel

1. On mesure expérimentalement la variation de la pression p en fonction du volume V et de la température pour une mole de gaz. On obtient :

$$\mathrm{d}p = -\frac{RT}{V^2}\left(1+\frac{2B}{V}\right)\mathrm{d}V + \frac{R}{V}\left(1+\frac{B}{V}\right)\mathrm{d}T\,. \tag{1}$$

a) Quelle est la dimension de B ?
b) Montrer que la forme différentielle est une forme exacte.
c) Donner l'équation d'état correspondante. B est appelé le second coefficient du viriel.

2. On étudie le même gaz mais à des pressions supérieures. On mesure alors

$$\mathrm{d}p = \left(-\frac{RT}{(V-B)^2}+\frac{2A}{V^3}\right)\mathrm{d}V + \frac{R}{V-B}\mathrm{d}T\,. \tag{2}$$

a) Reprendre les questions *a*, *b* et *c*.
b) Écrire la nouvelle équation d'état pour un nombre de particules arbitraire.

2 Entropie d'un gaz parfait

On souhaite calculer l'entropie S d'un gaz parfait en fonction de T, V et N. Dans un premier temps on raisonne à N fixé.

1. On rappelle que l'énergie libre est $F = U - TS$. Calculer $\mathrm{d}F$ et déduire la relation de Maxwell correspondante (égalité entre les dérivées croisées de F).

2. *Coefficients calorimétriques.*– Les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante sont définies par :

$$\delta Q_V^{\mathrm{rev}} \stackrel{\mathrm{def}}{=} C_V\mathrm{d}T \qquad \text{et} \qquad \delta Q_p^{\mathrm{rev}} \stackrel{\mathrm{def}}{=} C_p\mathrm{d}T \tag{3}$$

où δQ_V et δQ_p sont les quantités de chaleur reçues lors de transformations infinitésimales effectuées respectivement à $V = \mathrm{cste}$ et $p = \mathrm{cste}$.
a) Montrer que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (on rappelle que l'enthalpie est $H \stackrel{\mathrm{def}}{=} U + pV$).
b) Pour un gaz parfait on a $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Déduire que $C_p - C_V = R$ pour une mole de gaz. Exprimer C_p et C_V en fonction de $\gamma \stackrel{\mathrm{def}}{=} C_p/C_V$.

3. En écrivant S comme une fonction de T et V, exprimer $\mathrm{d}S$ (en utilisant les résultats des questions précédentes). Déduire $S(T,V)$ pour une mole de gaz parfait. Utiliser les propriétés d'extensivité de S pour donner $S(T,V,N)$. Comparer le résultat avec la formule de Sackur-Tétrode obtenue au TD5.

3 Transformations isothermes

Une mole d'un gaz supposé parfait est contenue dans un cylindre fermé par un piston. Les parois du récipient sont isothermes. Initialement le volume est de $100\,\ell$ et le piston est retenu par un taquet. La température et la pression extérieures sont celles des conditions normales.

1. On enlève le taquet et on attend que le système atteigne l'équilibre thermodynamique. Calculer le travail W et la quantité de chaleur Q reçus par le gaz.

2. Dans une nouvelle expérience, après avoir enlevé le taquet on retient le piston de telle sorte qu'il se déplace à vitesse pratiquement nulle. Que valent W et Q ?

4 Variation d'entropie au cours d'un contact thermique

1. On considère deux corps solides A et B de chaleurs spécifiques C_A et C_B. Le système est isolé. Initialement les deux corps A et B ont des températures respectives T_A et T_B. Après avoir mis les corps en contact, le système atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par une température T_f. transformations s'opèrent à volume constant.
a) Calculer T_f.
b) Calculer la variation d'entropie totale du système. On supposera qu'on peut négliger les variations de volume. Simplifier l'expression pour $C_A = C_B$ et vérifier que $\Delta S \geqslant 0$.

2. *Contact thermique d'un corps avec un thermostat.*– On s'intéresse à un métal initialement à température T_0 et mis en contact avec un thermostat de température T_{Th}.
a) Quelle est la chaleur reçue par le métal ?
b) Calculer la variation d'entropie ΔS du métal.
c) Calculer la variation d'entropie ΔS_{tot} de l'ensemble thermostat et métal. Retrouver le résultat à l'aide de la question **1**.

5 Cycle de Lenoir

Une mole de gaz se trouve à pression $p_A = 2\,\mathrm{atm}$ dans un volume $V_A = 14\,\ell$. Le gaz subit successivement trois transformations réversibles :
(1) Une détente isobare $(A \to B)$ au cours de laquelle son volume est doublée.
(2) Une compression isotherme $(B \to C)$ qui ramène le volume à sa valeur initiale.
(3) Un refroidissement isochore $(C \to A)$ ramenant le système à l'état de départ.

1. Donner la température de l'isotherme $B \to C$ et représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron.

2. Calculer le travail et la chaleur reçus par le système au cours du cycle.

6 Principe du liquéfacteur d'azote

1. *Préliminaires : équation d'une isentrope.–*
On rappelle que $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ et $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$.
a) On considère S comme fonction de V et p. Faire apparaître les coefficients calorimétriques dans dS.
b) Déduire la loi de Laplace $pV^\gamma =$ cste reliant p et V lors d'une transformation adiabatique réversible (transformation isentropique).
c) Dessiner l'isotherme et l'isentrope passant par le même point (V_0, p_0) du diagramme de Clapeyron.
d) Donner la fonction $S(T, V)$.

2. On effectue une succession de compressions isothermes ($p_0 \rightarrow p_1$) et de détentes isentropiques ($p_1 \rightarrow p_0$). Le volume intial est V_0 et la température de la première isotherme est notée T_0. La première isotherme fait passer de (V_0, p_0) à (V_0', p_1) et l'isentrope la suivant de (V_0', p_1) à (V_1, p_0) et ainsi de suite.
a) Représenter les transformations sur un diagramme de Clapeyron.
b) Donner le volume V_n après n couples de transformations isotherme-isentrope.
c) Déduire la dépendance T_n avec n puis celle de l'entropie S_n de la $n$ième isentrope.

7 Cycle de Carnot

Un cycle de Carnot est constitué de deux isothermes et de deux isentropes. La première transformation est une compression isotherme à température T_1 allant de A à B, suivie d'une compression isentropique (de B à C) puis d'une détente isotherme à T_2 (de C à D) et enfin d'une détente isentropique revenant en A.

1. Dessiner le cycle de Carnot dans le diagramme de Clapeyron (p, V) puis dans un diagramme (T, S). Interpréter physiquement l'aire sous les courbes. Dans quel sens doit-on parcourir le cycle si la machine thermique est un moteur ?

2. En utilisant la loi de Laplace ($pV^\gamma =$ cste) montrer que $V_A/V_B = V_D/V_C$. Calculer le travail W et la chaleur Q reçus par le système au cours du cycle.