

**Diffusion – Problèmes d'agreg interne**

- Agreg externe 1996:
    - 1. Thermodynamique classique.
- 

Agreg externe 1996 :

**1. THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE**

Nous nous limiterons à des systèmes thermodynamiques fermés, c'est-à-dire tels qu'aucune entrée (ou sortie) de matière ne se produit durant leur évolution. De plus nous supposerons qu'aucune réaction chimique (ou nucléaire) ne s'y déroule.

**1.1. Généralités.**

Comment peut-on caractériser l'état d'équilibre d'un système thermodynamique ?

Qu'est-ce qu'une variable thermodynamique ?

Qu'appelle-t-on variables extensives, variables intensives ? Donnez des exemples.

Qu'appelle-t-on fonction thermodynamique ?

Les systèmes thermodynamiques peuvent subir des transformations. Comment caractériseriez-vous celles-ci ? Qu'appelle-t-on transformation infinitésimale ? transformation quasi statique ? transformation réversible ?

Un système fermé est-il forcément isolé ? Pourquoi ?

Comment définiriez-vous un système isolé ?

**1.1.1. Premier principe de la thermodynamique.****1.1.1.1. Énergie interne.**

Quelle est la définition de l'énergie interne  $U$  d'un système quelconque ?

Quelle en est la signification physique ?

Comment pourriez-vous faire comprendre rapidement cette notion à des étudiants, à l'aide d'un exemple simple ?

**1.1.1.2. Énoncé du premier principe.**

Énoncez le premier principe de la thermodynamique.

En quoi ce principe s'avère-t-il expérimentalement nécessaire et quelle est sa signification physique ?

Les concepts de transformation quasi statique et de transformation réversible sont-ils liés à ce principe ? Pourquoi ?

Au cours d'une transformation quelconque, l'énergie interne évolue. Comment s'exprime sa variation ?

Comment feriez-vous comprendre à des étudiants, par un exemple simple, la différence entre « échange de travail » et « échange de chaleur » (ou « flux thermique ») ?

1.1.2. *Second principe de la thermodynamique.*

## 1.1.2.1. Énoncé du second principe.

Énoncez le second principe de la thermodynamique.

En quoi ce principe s'avère-t-il expérimentalement nécessaire et quelle est sa signification physique ?

Les concepts de transformation quasi statique et de transformation réversible sont-ils liés à ce principe ? Pourquoi ?

## 1.1.2.2. Entropie.

Quelle est la définition et la signification physique de l'entropie  $S$  d'un système quelconque ?

Comment pourriez-vous faire comprendre rapidement, à des étudiants, cette notion à l'aide d'un exemple simple ?

Qu'appelle-t-on :

- transformation adiabatique ?
- transformation isentropique ?

Quelles précautions expérimentales doit-on prendre pour réaliser de telles transformations ?

1.1.3. *Fonctions d'état.*

Au cours d'une transformation réversible infinitésimale, le travail élémentaire reçu par le système s'exprime par  $\delta W = V_I \cdot dV_E$  (avec  $V_I$  variable intensive et  $V_E$  variable extensive conjuguée).

En utilisant ce résultat, comment pouvez-vous construire les fonctions thermodynamiques  $H$  (enthalpie),  $A$  (énergie libre) et  $G$  (enthalpie libre) ?

1.2.1. *Définition du gaz parfait.*

Quelles définitions macroscopiques proposeriez-vous pour caractériser un gaz parfait ?

Expliquez brièvement à quel comportement « microscopique » cela correspond.

Quelle est l'équation d'état d'un gaz parfait ?

Dans quelles conditions une situation correspondant au gaz parfait peut-elle être observée expérimentalement ?

## 1.2.2. Fonctions d'état.

## 1.2.2.1 Énergie interne.

L'expérience appelée « détente de Joule et Gay-Lussac » consiste à effectuer une détente rapide d'un gaz comprimé d'une enceinte dans une autre enceinte, vide. L'ensemble est isolé thermiquement.

Décrivez brièvement le dispositif expérimental que vous envisageriez pour cette expérience.

Comment caractériseriez-vous une telle transformation : est-elle réversible, quasi statique, ou autre ?

Qu'est-ce qui se conserve au cours de la transformation ?

Comment se comporte un gaz parfait lors de cette détente ?

Précisez ainsi la loi de Joule et Gay-Lussac (ou première loi de Joule) pour un gaz parfait.

Exprimez l'énergie interne molaire  $U$  d'un gaz parfait dont la capacité calorifique molaire à volume constant est  $c_v$  (indépendante de la température thermodynamique  $T$ ).

## 1.2.2.2. Détente de Joule et Gay-Lussac.

Nous faisons subir à un gaz quelconque une détente de Joule et Gay-Lussac ; les variables et fonctions d'état initiales et finales du gaz sont exprimées dans le tableau suivant :

a. Le gaz est parfait.

	Volume	Température	Pression	Énergie interne	Enthalpie	Entropie
État initial .....	$V_1$	$T_1$	$P_1$	$U_1$	$H_1$	$S_1$
État final .....	$V_2 = 2V_1$	$T_2$	$P_2$	$U_2$	$H_2$	$S_2$

Déterminez les valeurs grisées, ainsi que  $\Delta S = S_2 - S_1$

b. Le gaz n'est pas parfait.

Précisez les évolutions de  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta H = H_2 - H_1$  et  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

## 1.2.2.3. Enthalpie.

L'expérience appelée « détente de Joule-Thomson » consiste à étudier les propriétés d'un gaz au cours de sa détente lente et stationnaire au travers d'un milieu poreux. L'ensemble est isolé thermiquement.

Comment se comporte un gaz parfait lors de cette détente ?

Précisez la loi de Joule-Thomson (ou seconde loi de Joule) pour un gaz parfait.

Décrivez brièvement le dispositif expérimental que vous envisageriez pour cette expérience.

Exprimez l'enthalpie molaire  $H$  d'un gaz parfait dont la capacité calorifique molaire à pression constante est  $c_p$  (indépendante de la température thermodynamique  $T$ ).

## 1.2.2.4. Détente de Joule-Thomson.

Nous faisons subir à un gaz une détente de Joule-Thomson. Les paramètres du gaz sont les suivants :

	Pression	Température	Énergie interne	Enthalpie	Entropie
État initial .....	$P_1$	$T_1$	$U_1$	$H_1$	$S_1$
État final .....	$P_2 = \frac{P_1}{2}$	$T_2$	$U_2$	$H_2$	$S_2$

a. Le gaz est parfait.

Déterminez les valeurs grisées, ainsi que  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

b. Le gaz n'est pas parfait.

Précisez les évolutions de  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta H = H_2 - H_1$  et  $\Delta S = S_2 - S_1$ .

1.2.2.5. Entropie.

Supposons qu'au cours d'une transformation infinitésimale réversible un volume de gaz parfait reçoive la quantité de chaleur élémentaire  $\delta Q$ . Donnez les expressions possibles de  $\delta Q$  en fonction des variables  $(T, V)$  et  $(T, P)$  où  $T$  est la température,  $V$  le volume et  $P$  la pression.

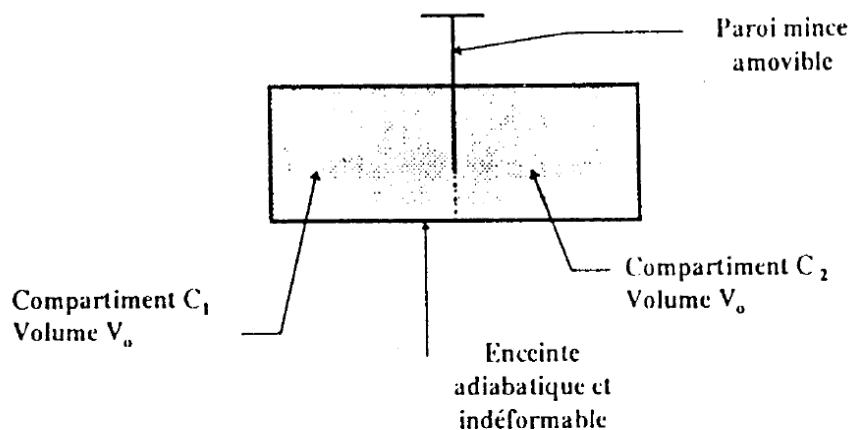
Donnez les expressions de l'entropie molaire  $S$  d'un gaz parfait en fonction des variables  $(T, V)$  puis  $(T, P)$ .

1.2.2.6. Énergie libre et enthalpie libre.

Donnez des expressions de l'énergie libre molaire  $A$ , et de l'enthalpie libre molaire  $G$  d'un gaz parfait, en fonction des couples de variables appropriés aux transformations étudiées.

1.2.3. Mélange de deux gaz.

On réalise le dispositif expérimental décrit dans la figure suivante. Initialement, les deux gaz  $G_1$  et  $G_2$ , supposés parfaits et de capacités calorifiques molaires  $C_v$  et  $C_p$ , sont respectivement situés dans les compartiments  $C_1$  et  $C_2$ , de même volume  $V_0$  et sont soumis à une même pression  $P_0$ . L'état final correspond à l'état d'équilibre obtenu une fois qu'on a enlevé la paroi séparant les deux compartiments.



	Gaz $G_1$ initialement dans $C_1$			Gaz $G_2$ initialement dans $C_2$		
	Pression	Température	Volume	Pression	Température	Volume
État initial .....	$P_0$	$T_0$	$V_0$	$P_0$	$T_0$	$V_0$
État final .....	$P_1$	$T_1$	$2V_0$	$P_2$	$T_2$	$2V_0$

Déterminez  $P_1, P_2, T_1, T_2$ , ainsi que les variations  $\Delta U, \Delta H$  et  $\Delta S$ .

Que se passe-t-il si les deux gaz sont identiques? Commentez.

Reliez la variation d'entropie  $\Delta S$  à la notion d'ordre dans le système considéré.